

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-149545

(43)Date of publication of application : 26.06.1991

(51)Int.Cl.

G03C 7/20  
G03C 7/407

(21)Application number : 01-289308

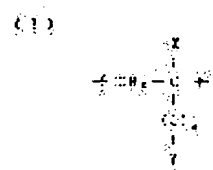
(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 07.11.1989

(72)Inventor : TAKAHASHI OSAMU  
YAMANOUCHI JUNICHI**(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND COLOR IMAGE FORMING METHOD****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the silver halide photographic sensitive material suitable for rapid processing by providing silver halide emulsion layers in which  $\geq 90\text{mol}\%$  consists of silver chloride and nonphotosensitive layers contg. an independent or copolymer contg. a color mixture preventive agent and specific repeating unit.

**CONSTITUTION:** This silver halide color photographic sensitive material is provided with at least one layer of the silver halide emulsion layers consisting of at least one kind of couplers forming dyestuffs and the silver chlorobromide or silver chloride,  $\geq 90\text{mol}\%$  of which consists of the silver chloride and which contains substantially no silver iodide and at least one layer of the nonphotosensitive layers contg. at least one kind of the oil soluble color mixture preventive agents which make a redox reaction with the oxidant of a developing agent and at least one kind of the compds. expressed by formula I. In the formula, X denotes a hydrogen atom, lower alkyl group or aralkyl group; L denotes a bivalent combination group; Y denotes a sulfinic acid group or the sulfinic acid group forming a salt; I denotes 0 or 1. The silver halide photographic sensitive material which has the high image quality and allows rapid processing is obtd. in this way.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**Best Available Copy**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-149545

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>G 03 C 7/20  
7/407

識別記号

庁内整理番号

8910-2H  
7915-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)6月26日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全44頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料およびカラー画像形成法

⑮ 特 願 平1-289308

⑯ 出 願 平1(1989)11月7日

⑰ 発 明 者 高 橋 修 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑱ 発 明 者 山之内 淳一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

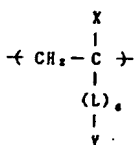
## 明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光  
材料およびカラー画像形成法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に芳香族第一級アミン現像主薬の酸化体とのカップリング反応により色素を形成するカブラーの少なくとも一種と、90モル以上%が塩化銀よりなる実質的に沃化銀を含まない塩化銀よりなる少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも一層の、該現像主薬の酸化体とレドックス反応する油溶性の混色防止剤の少なくとも一種及び下記一般式(Ⅰ)で表される繰返し単位を含む単独または共重合体の少なくとも一種を含有する非感光性層が設けられたハロゲン化銀カラー写真感光材料。

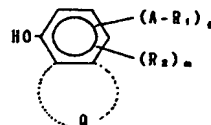
一般式(Ⅰ)



式中、Xは水素原子、低級アルキル基またはアラルキル基を表し、Lは二価の連結基を表す。Yはスルフィン酸基、または塩を形成しているスルフィン酸基を表す。Lは0または1を表す。

(2) 前記非感光性層中に、更に下記一般式(Ⅱ)及び一般式(Ⅲ)で表される実質上非拡散性の油溶性化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項(1)記載のカラー写真感光材料。

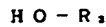
一般式(Ⅱ)



(式中、Aは、2価の電子吸引基を表わし、R<sub>1</sub>は、脂肪族基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基またはヘテロ環基を表わす。Lは、1または2である。R<sub>2</sub>は脂肪族基、アルコキシ基、ヒドロキシル基またはハロゲンを表わし、mは0から4の整数である。上記フェノール環にはQで形成されるベンゼン環もしくはヘテロ

環基が縮合していてもよい。)

一般式 (Ⅲ)



(式中、 $\text{R}_1$  は、脂肪族基を表わし、総炭素数は 12 以上である。)

(3) 前記カプラーがピラゾロアゾール系カプラーである、請求項 (1) 及び (2) 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(4) 支持体上に芳香族第一級アミン現像主薬の酸化体とのカップリング反応により色素を形成するカプラーの少なくとも一種と、90 モル以上%が塩化銀よりなる実質的に沃化銀を含まない塩化銀よりなる少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも一層の、該現像主薬の酸化体とレドックス反応する油溶性の混色防止剤の少なくとも一種及び前記一般式 (1) で表される繰返し単位を含む単独または共重合体の少なくとも一種を含有する非感光性層が設けられたハロゲン化銀カラー写真感光材料を像露光後、ベンジルアルコール及び亜硫酸イオンを実質的に含まない発色現像

可能となることから、迅速処理の開発が急がれている。

かかる状況下において、感光材料に使用するハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子の形状、大きさ及び組成が現像速度等に大きく影響を及ぼすことが知られており、ハロゲン組成は影響が大きく、高塩化物ハロゲン化銀を用いたとき、特に著しく高い現像速度を示すことが判っている。

また、近年環境保護及び発色現像液の調液作業負担の軽減の見地から発色現像液にベンジルアルコールを含有させないことが望まれている。また発色現像液中に現像主薬等の酸化防止剤として用いられる亜硫酸塩は、発色現像主薬の酸化体とカプラーと競争的に反応し、画像濃度を低下させたり、そのため発色現像液中の亜硫酸塩の量の変動すると、発色色素濃度がそれに伴い変動する等の理由から発色現像液に亜硫酸塩を含有させないことも望まれている。

上記を背景に、近時において、カラーペーパーの分野でも高塩化物ハロゲン化銀を用い、ベンジ

液で処理することを特徴とするカラー画像形成法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は迅速処理が可能であって、しかも混色の少ない、色分離に優れた高い画質を提供するハロゲン化銀写真感光材料およびカラー画像形成法に関するものである。

(従来の技術)

近年、当業界においては高画質で、しかも迅速に処理できるハロゲン化銀写真感光材料が望まれている。

ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理において、通常は、各現像所に設けられた自動現像機にて連続処理することが行なわれているが、ユーザーに対するサービスの一環として、現像受付日にその日の内に現像処理してユーザーに返却することが要求され、最近では更に受付から 1 時間以内で返却することさえも要求されるようになり、ますます迅速処理の必要性が高まっている。更に処理時間の短縮は生産効率の向上となり、コスト低減が

ルアルコール及び亜硫酸塩とも実質上含有しない発色現像液で処理される方法が実用化されるようになった。

(発明が解決しようとする課題)

ところが、高塩化物ハロゲン化銀を用いた場合、混色が生じ易いという問題があった。その原因の一つには、銀現像速度が著しく速くなるため、銀現像が遅い場合に比較し、銀現像により発生した現像主薬の酸化体が、自層のカプラーと反応しきれず他層に拡散する度合いが相対的に増加するためと推定される。またこの現象は、前記のベンジルアルコールや亜硫酸塩を含有しない発色現像薬、或いはピラゾロアゾール系カプラーを使用したときに特に助長されることがわかった。

この問題に対する解決策の一つとして、乳剤層と乳剤層の間に位置する中間層の厚みを増すとか、現像主薬の酸化体とレドックス反応するハイドロキノン誘導体等の混色防止剤を増量するなどが考えられるが、混色を満足のいくレベルまで改良するためには、大幅の増量が必要であり、コストが

高くなったり、膜厚の増大により迅速性が目減りする等の欠点があった。

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであって、本発明の第1の目的は、迅速処理に適したハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、迅速処理を行なっても混色が少なく色分離及び色再現性に優れたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

本発明の第3の目的は混色が少なく色分離及び色再現性に優れたカラー写真を与えるカラー画像形成法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

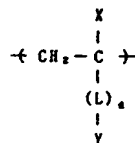
本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、現像主剤の酸化体とレドックス反応する油性混色防止剤と以下に述べる含スルフィン酸重合体を併用すると混色防止効果が相対的に高まること、更に以下に述べる混色防止増強剤と併用すると混色防止効果が飛躍的に増大することを見出し、本発明に到った。

上記本発明の目的は下記のカラー写真感光材料

およびカラー画像形成法によって効果的に達成された。

(1) 支持体上に芳香族第一級アミン現像主剤の酸化体とのカップリング反応により色素を形成するカプラーの少なくとも一種と、90モル以上%が塩化銀よりなる実質的に還元銀を含まない塩化銀よりなる少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも一層の、該現像主剤の酸化体とレドックス反応する油性混色防止剤の少なくとも一種及び下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも一種を含有する非感光性層が設けられたハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)

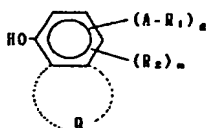


式中、Xは水素原子、低級アルキル基またはアラルキル基を表し、Lは二価の連結基を表す。Yはスルフィン酸基、または塩を形成しているスル

フィン酸基を表す。nは0または1を表す。

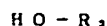
(2) 前記非感光性層中に、更に下記一般式(II)及び一般式(III)で表される実質上非拡散性の油性化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする前記第(1)項記載のカラー写真感光材料。

一般式(II)



[式中、Aは、2価の電子吸引基を表わし、R<sub>1</sub>は、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基またはヘテロ環基を表わす。nは、1または2である。R<sub>2</sub>は脂肪族基、アルコキシ基、ヒドロキシル基またはハロゲンを表わし、mは0から4の整数である。上記フェノール環にはQで形成されるベンゼン環もしくはヘテロ環基が縮合していてもよい。]

一般式(III)



(式中、R<sub>3</sub>は、脂肪族基を表わし、総炭素数は12以上である。)

(3) 前記カプラーがピラゾロアゾール系カプラーである、前項(1)及び(2)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

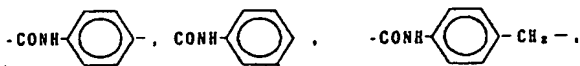
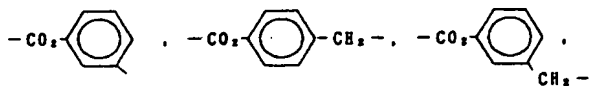
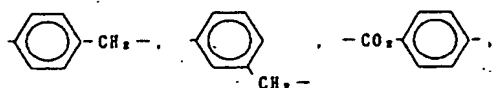
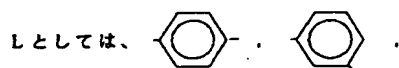
(4) 前項(1)、(2)または(3)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を像露光後、ベンジルアルコール及び亜硫酸イオンを実質的に含まない発色現像液で処理することを特徴とするカラー画像形成法。

以下に一般式(1)で表わされる繰返し単位を有する含スルフィン酸重合体について詳細に説明する。

式中のR'として好ましいのは、水素原子やメチル基である。

Lは、1~20個の炭素原子を有する二価の連結基、例えば脂肪族基、芳香族基、またはこれらと-CO<sub>2</sub>-や-CONH-等が複合した連結基

を表し、更に具体的には

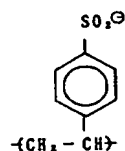
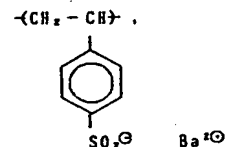
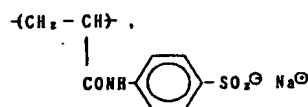
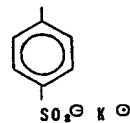
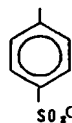
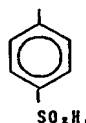
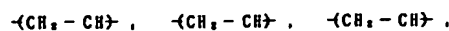


-CONHCH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-などが特に好ましい。

またYはスルフィン酸基または塩を形成しているスルフィン酸基を表わす。スルフィン酸塩を形成するカチオンは1～3価のものが好ましく、2価以上のときは、その対とするアニオンが一般式

(I) で表わされるモノマー単位以外の他のアニオンであってもよい。好ましいカチオンとしては、アンモニウムイオン、金属イオンなどが挙げられ、特にアルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン）が好ましい。

上記一般式で表される繰返し単位の好ましい具体例を以下に示す。



本発明に用いられる含スルフィン酸重合体は、少なくとも1種のスルフィン酸基を有するエチレン性不飽和モノマーを2種類以上用いて合成されてもよい。

また、合成に際してスルフィン酸基をもつエチレン性不飽和モノマーとスルフィン酸基を持たないエチレン性不飽和モノマーを併用しても構わない。

このように併用してもよいエチレン性不飽和モノマーの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルケトン、脂肪酸のモノエチレン性不飽和エステル（例えば酢酸ビニル、酢酸アリル）、エチレン性不飽和モノカルボン酸もしくはジカルボン酸（例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸）のエステルもしくはアミド（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレー

ト、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド）、モノエチレン性不飽和化合物（例えばアクリロニトリル）またはジエン類（例えばブタジエン、イソプレン）などが挙げられる。

このようなスルフィン酸基を持たないエチレン性不飽和モノマーは、必要に応じて任意の量だけ添加することができるが、スルフィン酸基を有するモノマーに対し、0ないし1000モル%が好ましく、特に好ましくは、0ないし200モル%である。

また、本発明の含スルフィン酸重合体をラテックスの形で合成し、そのまま添加使用する場合には、該重合体は共重合可能なエチレン性不飽和基を少なくとも2つ有するようなモノマーで共重合されたものが好ましい。

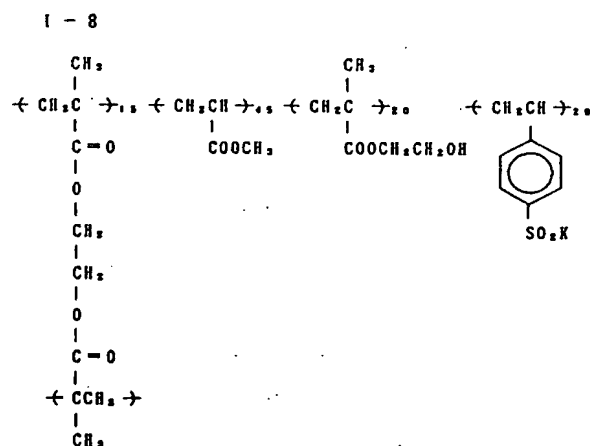
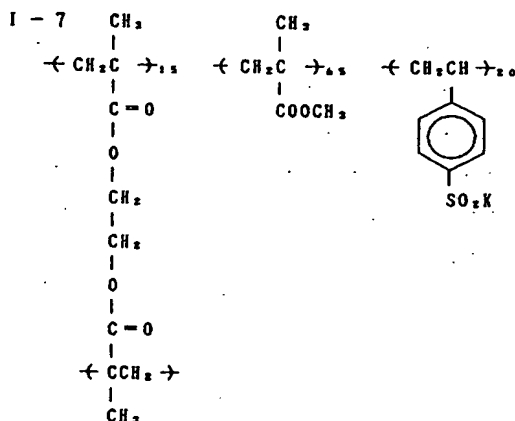
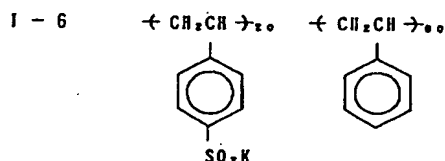
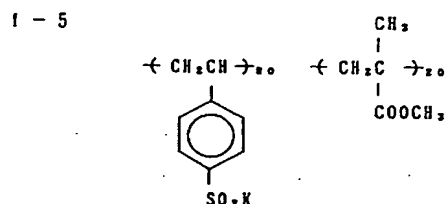
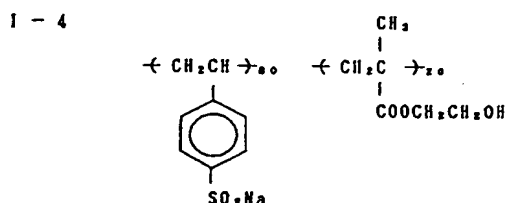
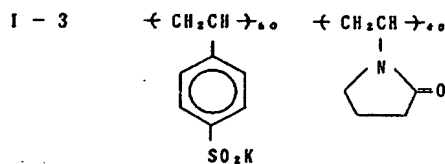
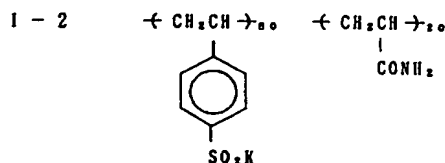
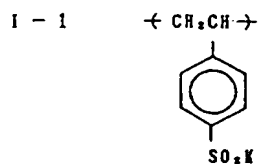
このようなモノマーの例は、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコール

ジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、テトラメチレンジメタクリレート等であり、このうちジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートが特に好ましい。

このような2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの使用量は、本発明の含スルフィン酸重合体中の全モノマー成分のうち、好ましくは0ないし60モル%、特に好ましくは、0ないし30モル%である。

本発明に用いる含スルフィン酸重合体の分子量は、5000~100万が適当であり、1万~10万の範囲が好ましい。

以下に本発明に用いられる含スルフィン酸重合体の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない(各モノマー単位の比率は、モル百分率を表す。)



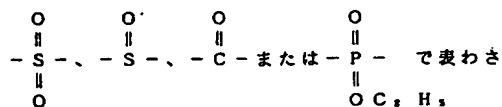
上記の重合体の合成は、一般によく知られているラジカル重合法(例えば、大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124~154頁などに詳しい。)によって行えば良いが、特に溶液重合法または乳化重合法を用いるのが好ましい。

本発明の一般式(1)で表される含スルフィン酸重合体は、通常、含スルフィン酸重合体を、水、

またはメタノール等の水混和性の有機溶媒に溶解し、非感光性層に添加することができる。また、本発明の化合物が、油性である場合には、オイルプロテクト法として公知の水中油滴分散法により添加することができる。上記の非感光層としては、例えば感光層間に設けられる中間層や感光層と保護層の間に設けられる層（紫外線吸収剤含有層等）である。本発明の一般式（Ⅰ）で表される含スルフィン酸化合物の使用量は、広い範囲で変化するが、非感光層1層あたり、通常、5 mg/ml ~ 300 mg/ml が好ましく、より好ましくは7 mg/ml ~ 200 mg/ml である。

以下に、一般式（Ⅱ）及び一般式（Ⅲ）で表わされる混色防止増強剤について更に詳細に説明する。

式中Aは、好ましくは



れる二価の電子吸引基を表わす。

ミダゾリル、トリアゾリル、ビリジル、キノリル、ビペリジル、トリアジニル等であり、これらの基はヘテロ環アミノ基のヘテロ環部分にも適用される。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、弗素などである。

またR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>における置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基、置換アルキルアミノ基、置換アニリノ基、置換ヘテロ環アミノ基および置換ヘテロ環基の置換基の具体例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ

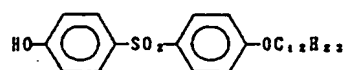
式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>の脂肪族基は置換または無置換の、直鎖または分岐鎖のアルキル、アラルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル等の基を含む。アリール基は置換および無置換のアリール基を含み、例えばフェニル、4-tert-ブチルフェニル、2,4-ジtert-アミルフェニル、ナフチル等の基である。アルコキシ基は置換および無置換のアルコキシ基を含み、例えばメトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、ヘテロデシルオキシ、オクタデシルオキシ等の基である。アリールオキシ基は置換および無置換アリールオキシ基を含み、例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ、ナフトキシ等の基である。アルキルアミノ基は置換および無置換アルキルアミノ基を含み、例えばメチルアミノ、ブチルアミノ、オクチルアミノ等の基である。アニリノ基は置換および無置換アニリノ基を含み、例えばフェニルアミノ、2-クロロアニリノ、3-ドデシルオキシカルボニルアニリノ等の基である。ヘテロ環基の具体例としては、ピラゾリル、イ

環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、イミド基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アシル基、スルファモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

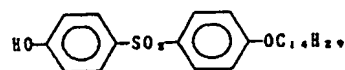
一般式（Ⅱ）の油性化合物はその分子中の総炭素数が10以上であるのが好ましい。

以下に本発明の一般式（Ⅱ）及び一般式（Ⅲ）で表わされる油性混色防止促進剤の具体例を記載するが、本発明の化合物はこれにより限定されるものではない。

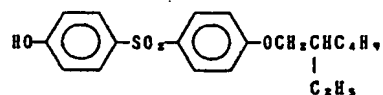
(II-1)



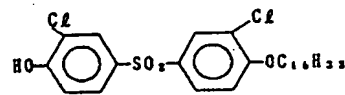
(II-5)



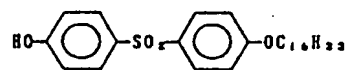
(II-2)



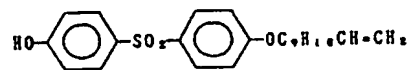
(II-6)



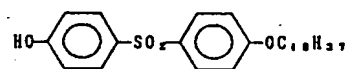
(II-3)



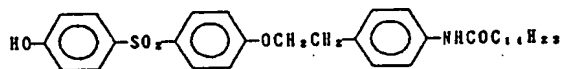
(II-7)



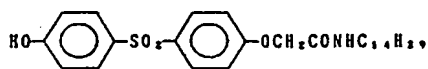
(II-4)



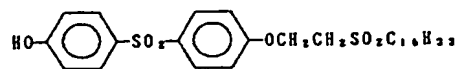
(II-8)



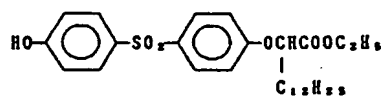
(II-9)



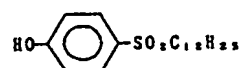
(II-13)



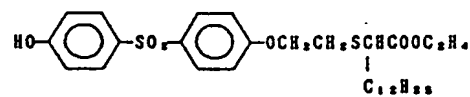
(II-10)



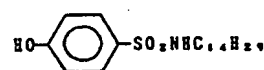
(II-14)



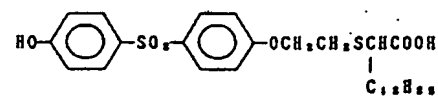
(II-11)



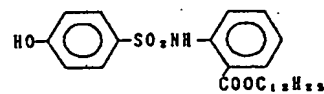
(II-15)



(II-12)

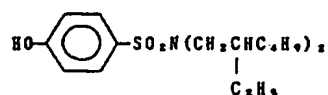


(II-16)

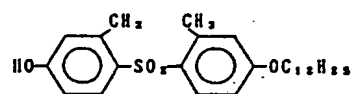




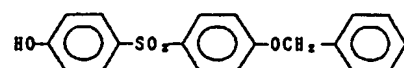
(II-17)



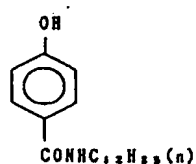
(II-18)



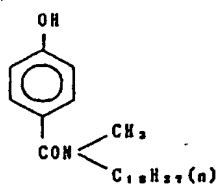
(II-19)



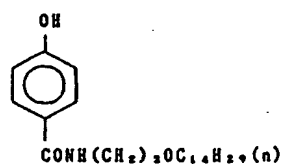
(II-20)



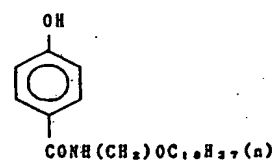
(II-25)



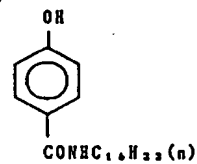
(II-26)



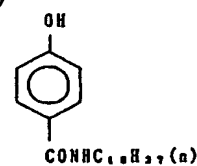
(II-27)



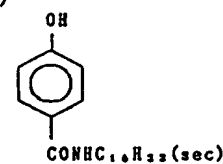
(II-21)



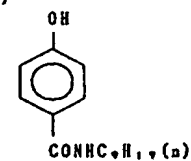
(II-22)



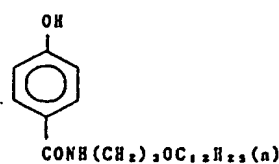
(II-23)



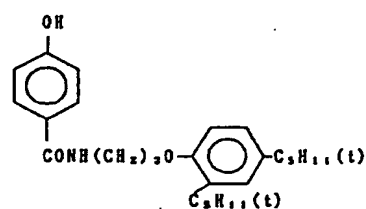
(II-24)



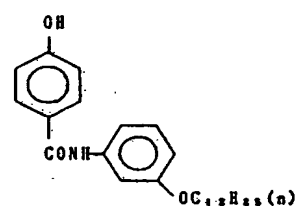
(II-28)



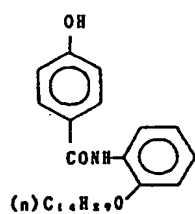
(II-29)



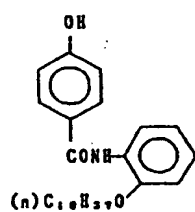
(II-30)



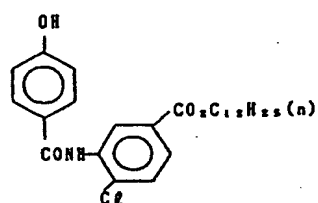
(II-31)



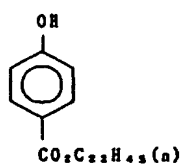
(II-32)



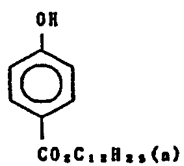
(II-33)



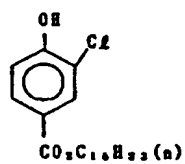
(II-37)



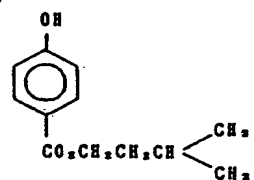
(II-38)



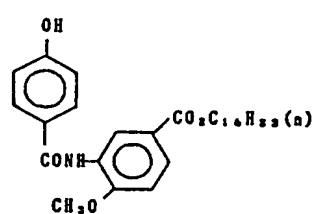
(II-39)



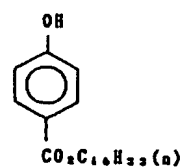
(II-40)



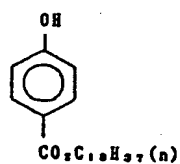
(II-34)



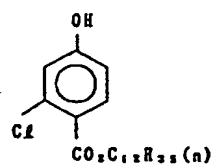
(II-35)



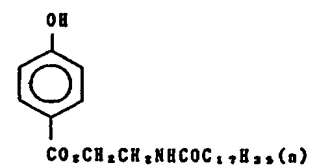
(II-36)



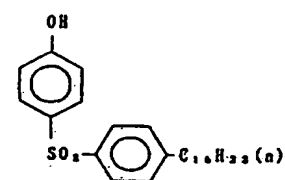
(II-41)



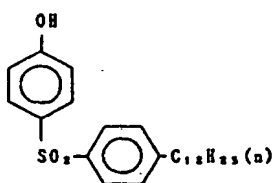
(II-42)



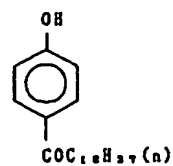
(II-43)



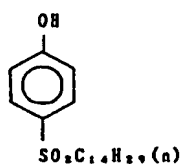
(II-44)



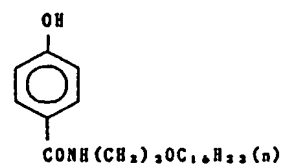
(II-47)



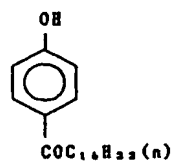
(II-45)



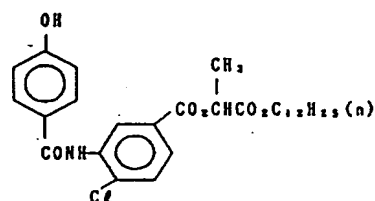
(II-48)



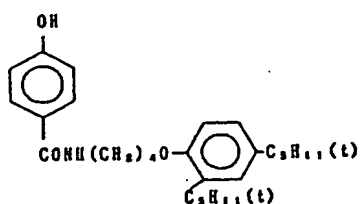
(II-46)



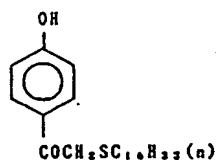
(II-49)



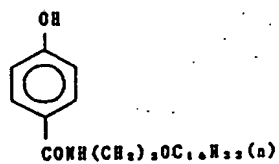
(II-50)



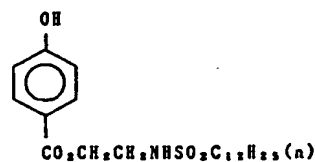
(II-53)



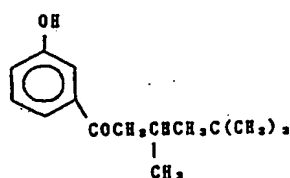
(II-51)



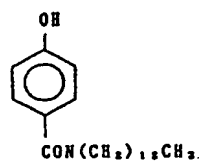
(II-54)



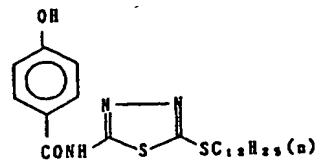
(II-52)



(II-55)



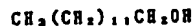
(II-56)



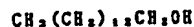
(III-1)



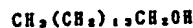
(III-2)



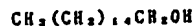
(III-3)



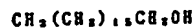
(III-4)



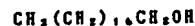
(III-5)



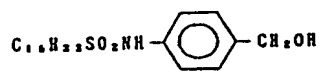
(III-6)



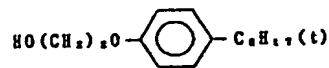
(III-7)



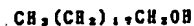
(III-14)



(III-15)



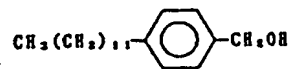
(III-8)



(III-9)



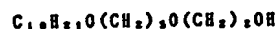
(III-10)



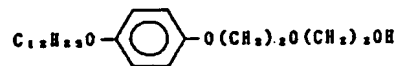
(III-11)



(III-12)



(III-13)



本発明の混色防止促進剤を非感光性層に添加するためには、通常、オイルプロテクト法として公知の水中油滴分散法により添加することができる。なかでも混色防止剤と本発明の混色防止促進剤を溶媒に溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液に分散させ共乳化するのが好ましい。あるいは、上記溶解液に水あるいはゼラチン水溶液を加え、転相を伴って水中油滴分散物としてもよい。混色防止剤が油状で溶媒を兼ねる場合には、前記溶媒は用いなくてもよい。油滴の粒子径は、平均粒子径で、0.04~0.35 μmが適当であるが、好ましくは、0.04~0.25 μm、より好ましくは0.04~0.20 μmである。

本発明の混色防止促進剤の使用量は、混色防止剤の種類や量によって広い範囲で変化するが、重量比で、本発明の混色防止促進剤/混色防止剤比は、好ましくは、0.05~2、より好ましくは0.1~1である。混色防止剤の使用量としては、7 mg~400 mg/mlが好ましく、より好ましくは10 mg~240 mg/mlである。

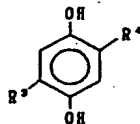
## 含スルホン酸を主体

これらの混色防止剤や混色防止促進剤を含有する非感光性層（混色防止層）としては、例えば感光層間に設けられる中間層や感光層と保護層の間に設けられる層（紫外線吸収剤含有層など）である。

本発明に使用できる油溶性の混色防止剤としては、例えばハイドロキノン類をはじめとする種々の還元剤を挙げることができる。最も代表的なものはアルキルハイドロキノン類であり、これらを中間層の混色防止剤として用いることに関しては米国特許第2,360,290号、同2,419,613号、同2,403,721号、同3,960,570号、同3,700,453号、特開昭49-106329号、同50-156438号などにモノアルキル置換ハイドロキノンが、米国特許2,728,659号、同2,732,300号、同3,243,294号、同3,700,453号、特開昭50-156438号、同53-9528号、同53-55121号、同54-29637号、同60-55339号などにジア

発明の混色防止剤として好ましく用いられるハイドロキノンスルホネート類は下記一般式のものである。

(H Q-2)

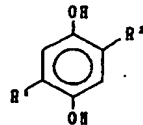


式中、 $R^1$  は置換又は無置換の、アルキル基、アルキルチオ基、アミド基、またはアルキルオキシ基を表わし、 $R^2$  はスルホ基又はスルホアルキル基（例えばスルホプロピル基）を表わす。

アミドハイドロキノン類も混色防止剤として、好ましく用いることができる。特開昭59-2002465号、特開昭62-103638号、同62-150346号などにその記載を見ることができる。本発明の混色防止剤として好ましく用いられるアミドハイドロキノン類は下記一般式のものである。

ルキル置換ハイドロキノン類が記載されている。本発明の混色防止剤として好ましく用いられるアルキルハイドロキノン類は下記一般式のものである。

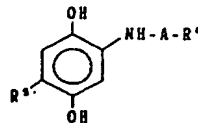
(H Q-1)



式中、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ、水素原子、置換又は無置換のアルキル基（炭素数1~20。例えばメチル基、(t)-ブチル基、(n)-オクチル基、(sec)-オクチル基、(t)-オクチル基、(sec)-ドデシル基、(t)-ペンタデシル基、(sec)-オクタデシル基など）を表わし、 $R^1$ 、 $R^2$  のいずれか一方はアルキル基である。

ハイドロキノンスルホネート類も特開昭60-172,040号などに記載されているように混色防止剤として好ましく用いることができる。本

(R D-1)

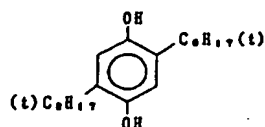


式中、 $R^1$  は水素原子、ハロゲン原子、置換又

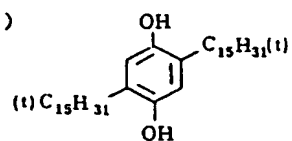
は無置換のアルキル基を表わす。Aは $\text{O}=\text{C}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を表わし、 $R^2$  は置換又は無置換のアルキル基、またはアリール基を表わす。

以上一般式で挙げたアルキルハイドロキノン類、ハイドロキノンスルホネート類、アミドハイドロキノン類以外にも特開昭55-43521号、同56-109344、同57-22237などに記載されている、電子吸引性の置換基を有するハイドロキノン類なども混色防止剤として好ましく用いることができる。混色防止剤として好ましいハイドロキノン類の具体例を以下に挙げる。

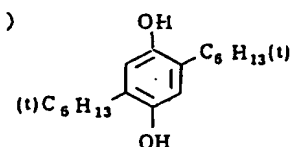
(HQ-1)



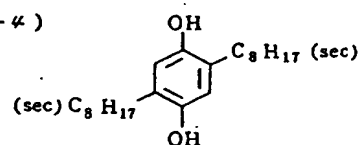
(HQ-2)



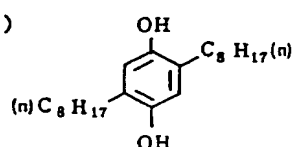
(HQ-3)



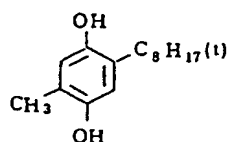
(HQ-4)



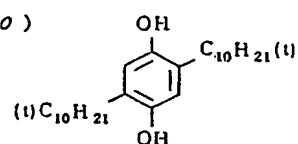
(HQ-5)



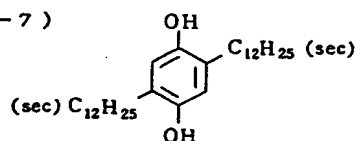
(HQ-6)



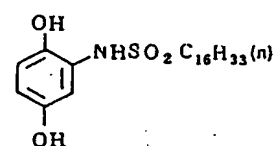
(HQ-10)



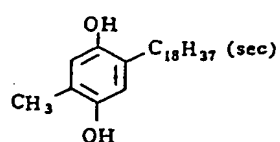
(HQ-7)



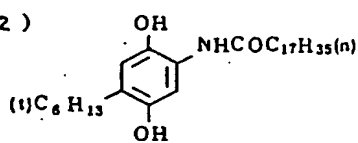
(HQ-11)



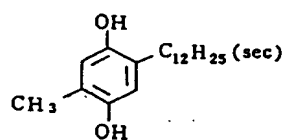
(HQ-8)



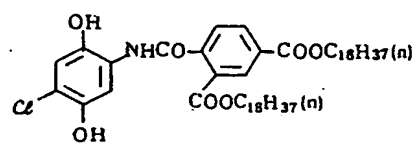
(HQ-12)



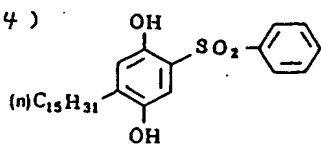
(HQ-9)



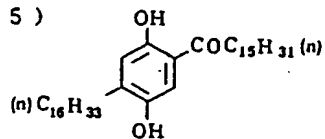
(HQ-13)



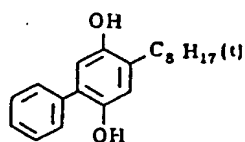
(HQ-14)



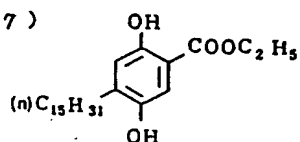
(HQ-15)



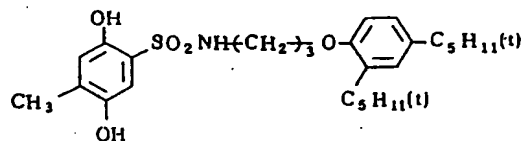
(HQ-16)



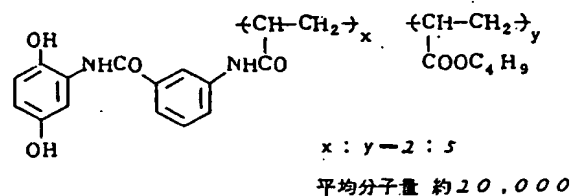
(HQ-17)



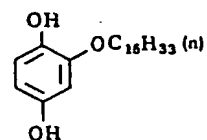
(HQ-18)



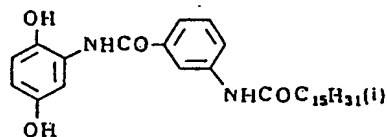
(HQ-19)



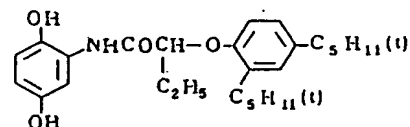
(HQ-20)



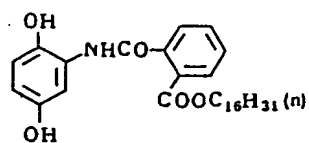
(HQ-21)



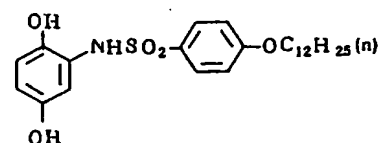
(HQ-25)



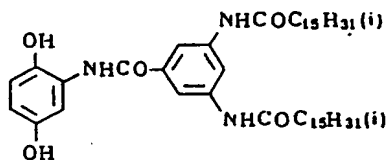
(HQ-22)



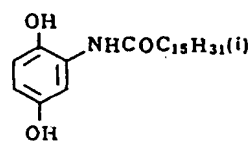
(HQ-26)



(HQ-23)

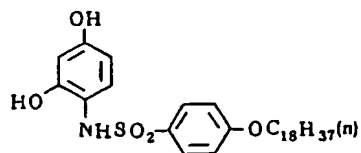


(HQ-24)

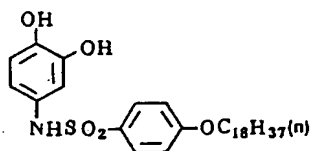


ハイドロキノン以外の骨格を有する還元剤も混色防止剤として用いることができる。例えば特開昭58-156933号の没食子酸アミド類、特開昭59-5247号、同59-202465号のスルホンアミドフェノール類などが挙げられるが、その具体例を以下に挙げる。

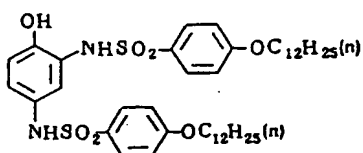
(RD-1)



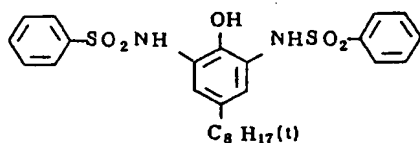
(RD-2)



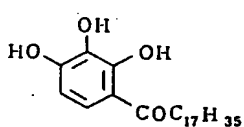
(RD-3)



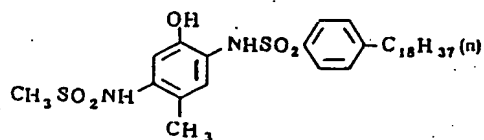
(RD-4)



(RD-5)

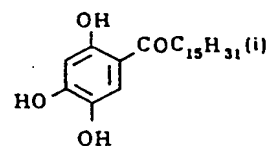


(RD-6)

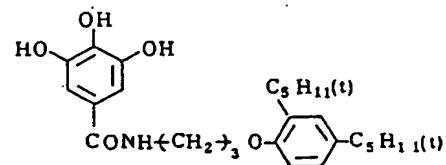


本発明の乳剤層に添加する階調調節用のハイドロキノン<sup>残</sup>としては、混色防止剤として挙げたハイドロキノン類が同様に好ましく、特にアルキルハイドロキノン類、ハイドロキノンスルホネート類がより好ましい。

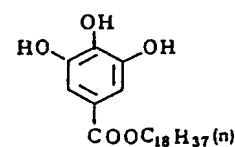
(RD-5)



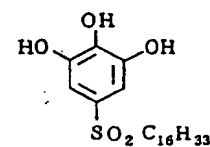
(RD-6)



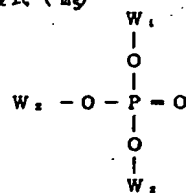
(RD-7)



(RD-8)



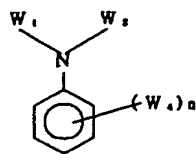
本発明の混色防止剤、混色防止促進剤<sup>含スルホネート</sup>や<sup>カデラ</sup>等の油溶性の写真用有用物質の分散に用いられる高沸点溶剤としては、油溶性写真用有用物質と相溶する常温で、液体また固体の有機物であればいかなるものでもよいが、下記一般式 (Ⅲ<sub>5</sub>) ~ (Ⅴ<sub>5</sub>) で表わされる化合物が好ましい。

一般式 (Ⅲ<sub>5</sub>)

一般式 (Ⅳ<sub>5</sub>)

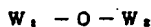
一般式 (Ⅴ<sub>5</sub>)




一般式 (VI<sub>2</sub>)



一般式 (VI<sub>2</sub>)



式中、W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>、及びW<sub>3</sub>は、それぞれ置換もしくは無置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、W<sub>3</sub>は、W<sub>1</sub>、O-W<sub>1</sub>、またはS-W<sub>1</sub>を表わし、nは1ないし5の整数であり、nが2以上の時は、W<sub>3</sub>は互いに同じでも異なってもよく、一般式 (VI<sub>2</sub>) において、W<sub>1</sub>とW<sub>2</sub>が互いに連結しても縮合環を形成してもよい。

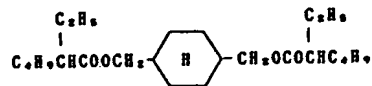
本発明に於いて、高沸点溶媒の使用量は、混色防止剤の種類や量によって広い範囲で変化するが、重量比で、高沸点溶媒/混色防止剤比は、好ましくは、0.05~2.0、より好ましくは、0.1

~1.0である。

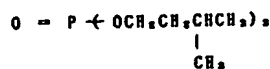
一般式 (III.)、(VI.) で表される化合物の中では、一般式 (II.)、(IV.) および (V.) が好ましい。

以下に本発明に用いられる高沸点有機溶媒の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

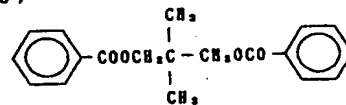
(S-1)



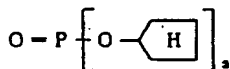
(S-2)



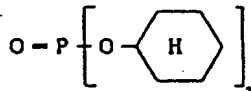
(S-3)



(S-4)



(S-5)



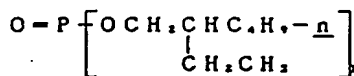
(S-6)



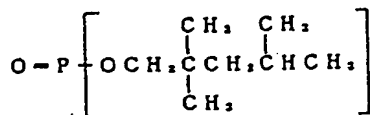
(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>は2-エチルヘキシル  $\left( \begin{array}{c} -CH_2CH_2C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \right)$  を表

わす。以下同じ。)

(S-7)



(S-8)



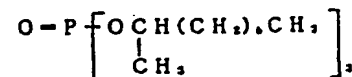
(S-9)



(S-10)



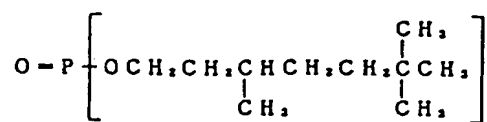
(S-11)



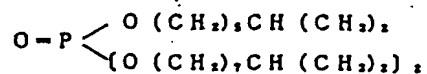
(S-12)



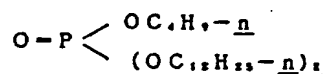
(S-13)



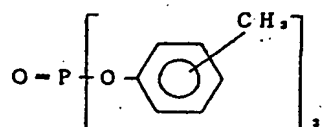
(S-14)



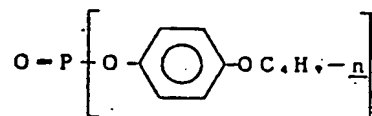
(S-15)



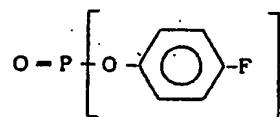
(S-16)



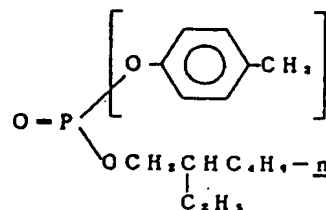
(S-17)



(S-18)



(S-19)



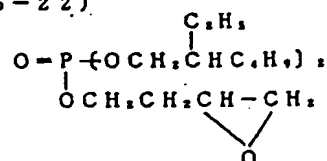
(S-20)



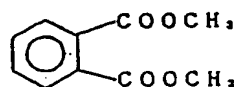
(S-21)



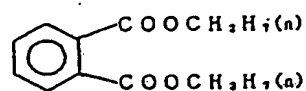
(S-22)



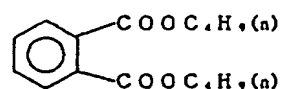
(S-23)



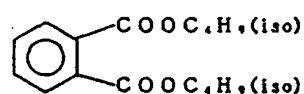
(S-24)



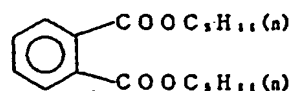
(S-25)



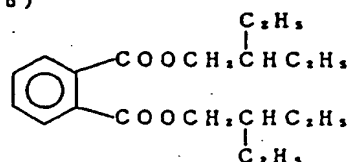
(S-26)



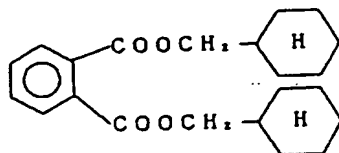
(S-27)



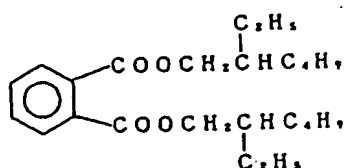
(S-28)



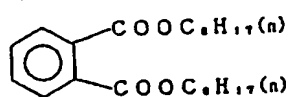
(S-29)



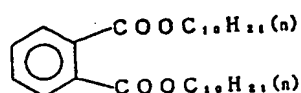
(S-30)



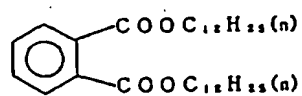
(S-31)



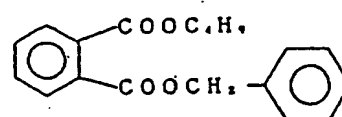
(S-32)



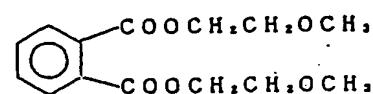
(S-33)



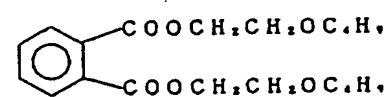
(S-34)



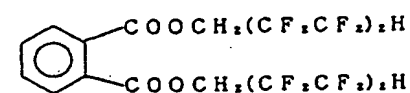
(S-35)



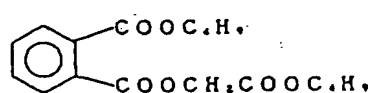
(S-36)



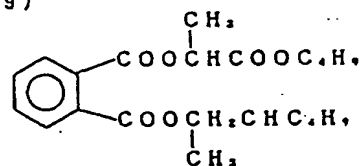
(S-37)



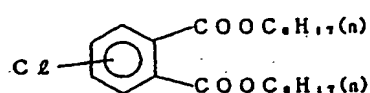
(S-38)



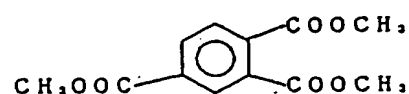
(S-39)



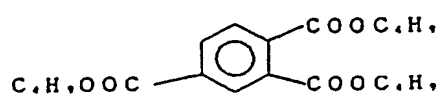
(S-40)



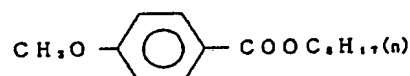
(S-41)



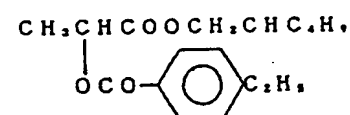
(S-42)



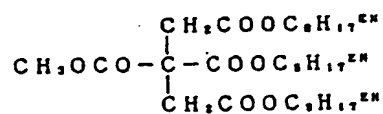
(S-43)



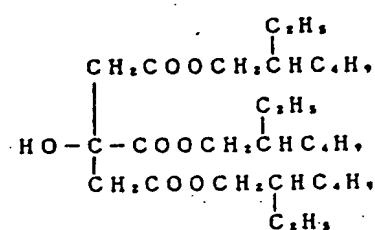
(S-44)



(S-45)



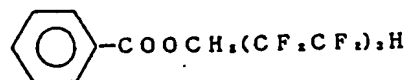
(S-46)



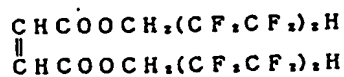
(S-47)



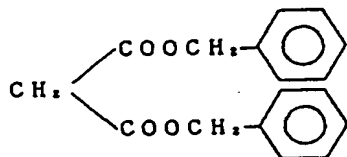
(S-48)



(S-49)



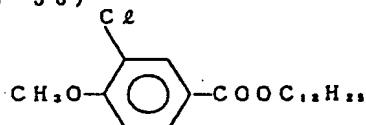
(S-50)



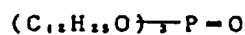
(S-51)



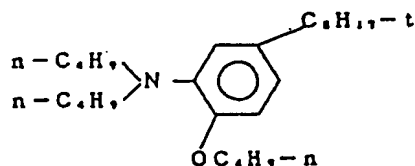
(S-56)



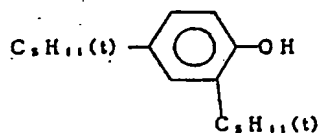
(S-57)



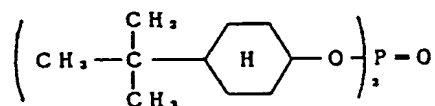
(S-58)



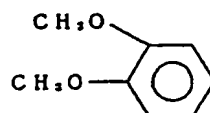
(S-59)



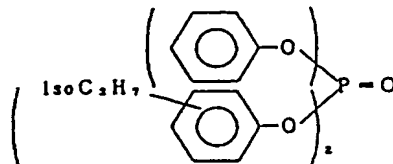
(S-52)



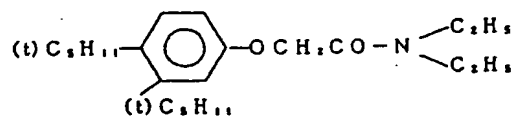
(S-53)



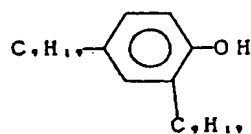
(S-54)



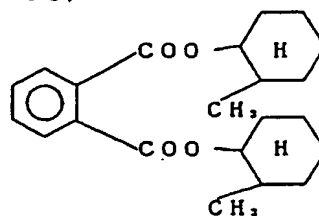
(S-55)



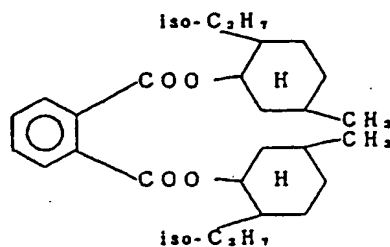
(S-60)



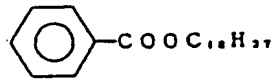
(S-61)



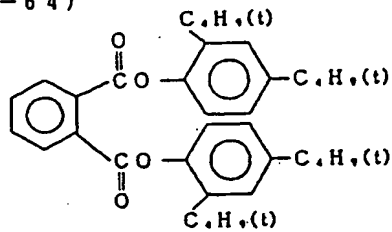
(S-62)



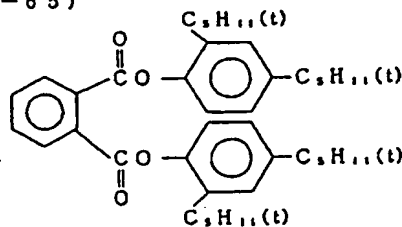
(S-63)



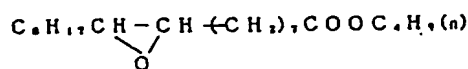
(S-64)



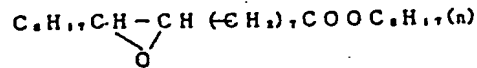
(S-65)



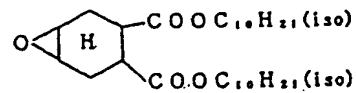
(S-66)



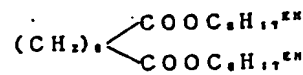
(S-67)



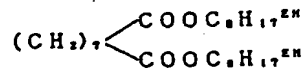
(S-68)



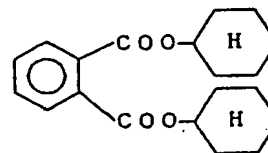
(S-69)



(S-70)



(S-71)



本発明のカラー写真感光材料は、支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層および赤感性ハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層ずつ塗設して構成することができる。一般のカラー印画紙では、支持体上に前出の順で塗設されているのが普通であるが、これと異なる順序であっても良い。また、赤外感光性ハロゲン化銀乳剤層を前記の乳剤層の少なくとも一つの替りに用いることができる。これ等の感光性乳剤層には、それぞれの波長域に感度を有するハロゲン化銀乳剤と、感光する光と補色の関係にある色素—すなわち青に対するイエロー、緑に対するマゼンタそして赤に対するシアナーを形成する所謂カラーカプラーを含有させることで減色法の色再現を行うことができる。ただし、感光層とカプラーの発色色相とは、上記のような対応を持たない構成としても良い。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤としては、実質的に沃化銀を含まない塩化銀もしくは塩化銀よりなるものを好ましく用いることができる。こ

こで実質的に沃化銀を含まないとは、沃化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下のことを言う。乳剤のハロゲン組成は粒子間で異なっても等しくても良いが、粒子間で等しいハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。また、ハロゲン化銀乳剤粒子内部のハロゲン組成分布については、ハロゲン化銀粒子のどの部分をとっても組成の等しい所謂均一型構造の粒子や、ハロゲン化銀粒子内部のコア(芯)とそれを取り囲むシェル(殻)(一層または複数層)とでハロゲン組成の異なる所謂複層型構造の粒子あるいは、粒子内部もしくは表面に非層状にハロゲン組成の異なる部分を有する構造(粒子表面にある場合は粒子のエッジ、コーナーあるいは面上に異組成の部分が含まれた構造)の粒子などを適宜選択して用いることができる。高感度を得るには、均一型構造の粒子よりも後二者のいずれかを用いることが有利であり、耐圧力性の面からも好ましい。ハロゲン化銀粒子が上記のような構造を有する場合には、ハ

ロゲン組成において異なる部分の境界部は、明確な境界であっても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であっても良く、また積極的に連続的な構造変化を持たせたものであっても良い。

~~これ等の塩化銀乳剤のハロゲン組成については任意の臭化銀／塩化銀比率のものをを用いることができる。この比率は目的に応じて広い範囲を取り得るが、塩化銀比率が2%以上のものを好ましく用いることができる。~~

また、迅速処理に適した感光材料には塩化銀含有率の高い所謂高塩化銀乳剤が好ましく用いられる。これ等高塩化銀乳剤の塩化銀含有率は90モル%以上が好ましく、95モル%以上が更に好ましい。

こうした高塩化銀乳剤においては臭化銀局在層を先に述べたような層状もしくは非層状にハロゲン化銀粒子内部および／または表面に有する構造のものが好ましい。上記局在相のハロゲン組成は、臭化銀含有率において少なくとも10モル%のものが好ましく、20モル%を超えるものがより好ましい。そして、これらの局在層は、粒子内部、粒子

サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの) 20%以下、望ましくは15%以下の所謂単分散なものが好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体あるいは八面体のような規則的な(regular)結晶形を有するもの、球状、板状などの変則的な(irregular)結晶形を有するもの、あるいはこれらの複合形を有するものを用いることができる。また、種々の結晶形を有するものの混合したものからなっても良い。本発明においてはこれらの中でも上記規則的な結晶形を有する粒子を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上含有するのが良い。

また、これら以外にも平均アスペクト比(円換算直径/厚み)が5以上、好ましくは8以上の平板状粒子が投影面積として全粒子の50%を超えるような乳剤も好ましく用いることができる。

表面のエッジ、コーナーあるいは面上にあることができるが、一つの好ましい例として、粒子のコーナー部にエピタキシャル成長したものを挙げることができる。

一方、感光材料が圧力を受けたときの感度低下を極力抑える目的で、塩化銀含有率90モル%以上の高塩化銀乳剤においても、粒子内のハロゲン組成の分布の小さい均一型構造の粒子を用いることも好ましく行われる。

また、現像処理液の補充量を低減する目的でハロゲン化銀乳剤の塩化銀含有率を更に高めることも有効である。この様な場合にはその塩化銀含有率が98モル%～100モル%であるような、ほぼ純塩化銀の乳剤も好ましく用いられる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの)は、0.1  $\mu$ ～2  $\mu$ が好ましい。

また、それらの粒子サイズ分布は変動係数(粒

本発明に用いる塩化銀乳剤は、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著 *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal Press 社刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (Focal Press社刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでも良く、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、およびそれらの組み合わせなどのいずれの方法を用いても良い。粒子を銀イオン過剰の雰囲気の下において形成させる方法(所謂逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわち所謂コントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、その乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。使用する化合物の例としては、カドミウム、亜鉛、鉛、銅、トリウムなどの塩、あるいは第Ⅷ族元素である鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの塩もしくは錯塩を挙げることができる。特に上記第Ⅷ族元素は好ましく用いることができる。これ等の化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるがハロゲン化銀に対して $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルが好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感および分光増感を施される。

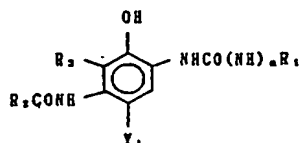
化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感などを単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報明細書の第18頁右下欄～第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

本発明に用いる乳剤は、潜像が主として粒子表面に形成される所謂表面潜像型乳剤、あるいは潜像が主として粒子内部に形成される所謂内部潜像型乳剤のいずれのタイプのものであっても良い。

本発明がカラー感光材料に適用される場合、該カラー感光材料には芳香族アミン系発色現像薬の酸化物とカップリングしてそれぞれイエロー、マゼンタ、シアンに発色するイエローカプラー、マゼンタカプラー及びシアンカプラーが通常用いられる。

本発明において好ましく使用されるシアンカプラー、マゼンタカプラーおよびイエローカプラーは、下記一般式(C-I)、(C-II)、(M-I)、(M-II)および(Y)で示されるものである。

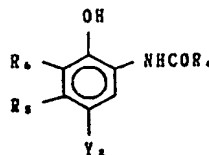
一般式(C-I)



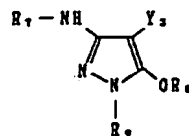
分光増感は、本発明の感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。本発明においては目的とする分光感度に対応する波長域の光を吸収する色素-分光増感色素を添加することで行うことが好ましい。このとき用いられる分光増感色素としては例えば、F. M. Harmer 著 Heterocyclic compounds - Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons (New York, London) 社刊、1964年)に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報明細書の第22頁右上欄～第38頁に記載のものが好ましく用いられる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は前出の特開昭62-215272号公報明細書の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。

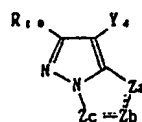
一般式(C-II)



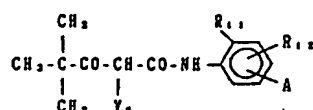
一般式(M-I)



一般式(M-II)



一般式 (Y)



一般式 (C-I) および (C-II) において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  は置換もしくは無置換の脂肪族、芳香族または複素環基を表し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  および  $\text{R}_5$  は水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基またはアシルアミノ基を表し、 $\text{R}_6$  は  $\text{R}_3$  と共に含窒素の5員環もしくは6員環を形成する非金属原子群を表してもよい。 $\text{Y}_1$ 、 $\text{Y}_2$  は水素原子または現像主剤の酸化物とのカップリング反応時に離脱しうる基を表す。 $n$  は0又は1を表す。

一般式 (C-II) における  $\text{R}_3$  としては脂肪族基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンタデシル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、フェニルチオメチル基、ドデシル

特に好ましくは置換アリールオキシ置換のアルキル基である。

一般式 (C-II) において好ましい  $\text{R}_3$  は炭素数2～15のアルキル基および炭素数1以上の置換基を有するメチル基であり、置換基としてはアリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基が好ましい。

一般式 (C-II) において  $\text{R}_4$  は炭素数2～15のアルキル基であることがさらに好ましく、炭素数2～4のアルキル基であることが特に好ましい。

一般式 (C-II) において好ましい  $\text{R}_5$  は水素原子、ハロゲン原子であり、塩素原子およびフッ素原子が特に好ましい。一般式 (C-I) および (C-II) において好ましい  $\text{Y}_1$  および  $\text{Y}_2$  はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、スルホンアミド基である。

一般式 (M-I) において、 $\text{R}_7$  および  $\text{R}_8$  はアリール基を表し、 $\text{R}_9$  は水素原子、脂肪族もしくは芳香族のアシル基、脂肪族もしくは芳香族のスルホ

ニル基を表し、 $\text{Y}_3$  は水素原子または離脱基を表す。 $\text{R}_7$  および  $\text{R}_8$  のアリール基 (好ましくはフェニル基) に許容される置換基は、置換基  $\text{R}_1$  に対して許容される置換基と同じであり、2つ以上の置換基があるときは同一でも異なってもよい。 $\text{R}_9$  は好ましくは水素原子、脂肪族のアシル基またはスルホニル基であり、特に好ましくは水素原子である。

前記一般式 (C-I) または (C-II) で表わされるシアンカブラーの好ましい例は次の通りである。

一般式 (C-I) において好ましい  $\text{R}_1$  はアリール基、複素環基であり、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アシル基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニル基、スルファミド基、オキシカルボニル基、シアノ基で置換されたアリール基であることがさらに好ましい。

一般式 (C-I) において  $\text{R}_3$  と  $\text{R}_4$  で環を形成しない場合、 $\text{R}_3$  は好ましくは置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基であり、特に好ましくは置換アリールオキシ置換のアルキル基であり、 $\text{R}_4$  は好ましくは水素原子である。

一般式 (C-II) において好ましい  $\text{R}_5$  は置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基であり、

ニル基を表し、 $\text{Y}_3$  は水素原子または離脱基を表す。 $\text{R}_7$  および  $\text{R}_8$  のアリール基 (好ましくはフェニル基) に許容される置換基は、置換基  $\text{R}_1$  に対して許容される置換基と同じであり、2つ以上の置換基があるときは同一でも異なってもよい。 $\text{R}_9$  は好ましくは水素原子、脂肪族のアシル基またはスルホニル基であり、特に好ましくは水素原子である。好ましい  $\text{Y}_3$  はイオウ、酸素もしくは窒素原子のいずれかで離脱する型のものであり、例えば米国特許第4,351,897号や国際公開WO88/04795号に記載されているようなイオウ原子離脱型は特に好ましい。

一般式 (M-II) において、 $\text{R}_{10}$  は水素原子または置換基を表す。 $\text{Y}_4$  は水素原子または離脱基を表し、特にハロゲン原子やアリールチオ基が好ましい。 $\text{Za}$ 、 $\text{Zb}$  および  $\text{Zc}$  はメチン、置換メチン、 $-N-$  又は  $-NH-$  を表し、 $\text{Za}-\text{Zb}$  結合と  $\text{Zb}-\text{Zc}$  結合のうち一方は二重結合であり、他方は単結合である。 $\text{Zb}-\text{Zc}$  結合が炭素-炭素二重結合の場合は、それが芳香環の一部である場合を含む。 $\text{R}_{10}$  または  $\text{Y}_4$ 。



で 2 量体以上の多量体を形成する場合、また 2a、2b あるいは 2c が置換メチンであるときはその置換メチンで 2 量体以上の多量体を形成する場合を含む。

一般式 (M-II) で表わされるピラゾロアゾール系カプラーの中でも発色色素のイエロー副吸収の少なさおよび光堅牢性の点で米国特許第 4,500,630 号に記載のイミダゾ (1, 2-b) ピラゾール類は好ましく、米国特許第 4,540,654 号に記載のピラゾロ (1, 5-b) (1, 2, 4) トリアゾールは特に好ましい。

その他、特開昭 61-65245 号に記載されたような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール環の 2、3 又は 6 位に直結してピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭 61-65246 号に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭 61-147254 号に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基をもつピラゾロアゾールカプラーや欧州特許 (公開) 第 226,849 号や同第 294,785 号に記載された

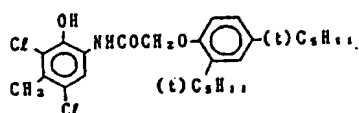
ような 6 位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロトリアゾールカプラーの使用が好ましい。

一般式 (Y) において、 $R_{11}$  はハロゲン原子、アルコキシ基、トリフルオロメチル基またはアリール基を表し、 $R_{12}$  は水素原子、ハロゲン原子またはアルコキシ基を表す。 $A$  は  $-NHCOR_{13}$ 、 $-NHSO_2-R_{13}$ 、 $-SO_2NHR_{13}$ 、 $-COOR_{13}$ 、 $-SO_2N-R_{13}$ 、 $R_{14}$

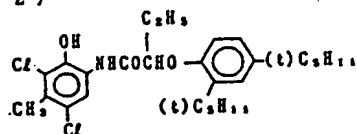
を表す。但し、 $R_{13}$  と  $R_{14}$  はそれぞれアルキル基、アリール基またはアシル基を表す。 $Y_1$  は離脱基を表す。 $R_{15}$  と  $R_{16}$ 、 $R_{17}$  の置換基としては、 $R_1$  に対して許容された置換基と同じであり、離脱基  $Y_1$  は好ましくは酸素原子もしくは窒素原子のいずれかで離脱する型のものであり、窒素原子離脱型が特に好ましい。

一般式 (C-I)、(C-II)、(M-I)、(M-II) および (Y) で表わされるカプラーの具体例を以下に列挙する。

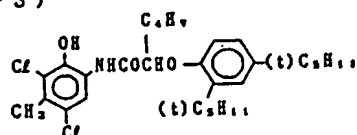
(C-1)



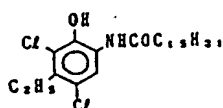
(C-2)



(C-3)



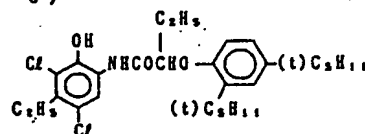
(C-4)



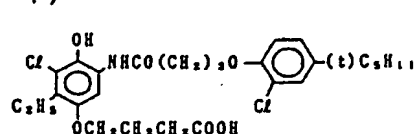
(C-5)



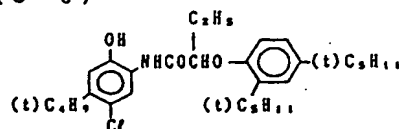
(C-6)



(C-7)

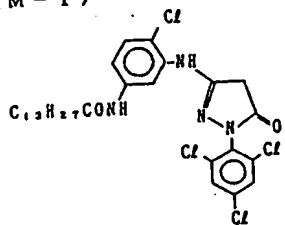


(C-8)

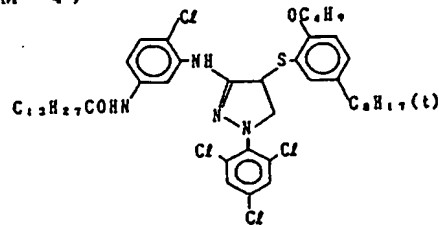




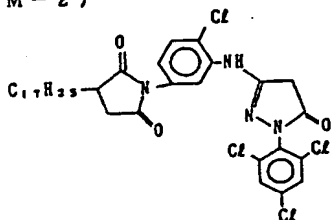
(M-1)



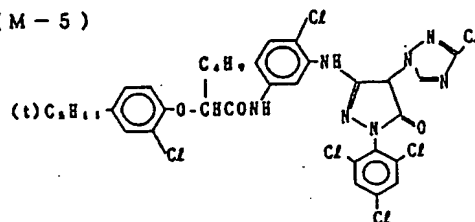
(M-4)



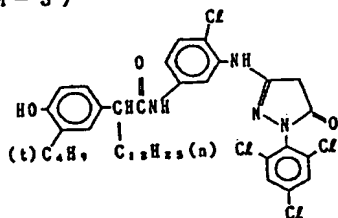
(M-2)



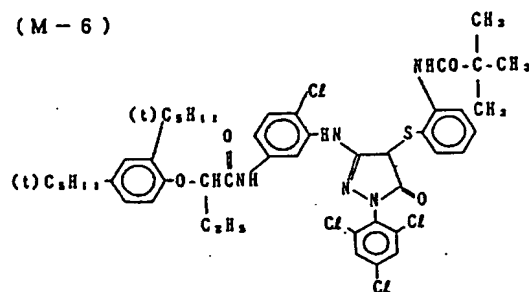
(M-5)



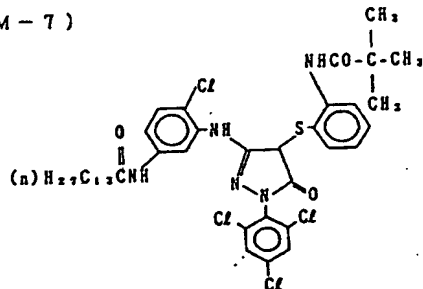
(M-3)



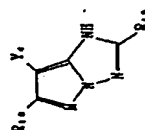
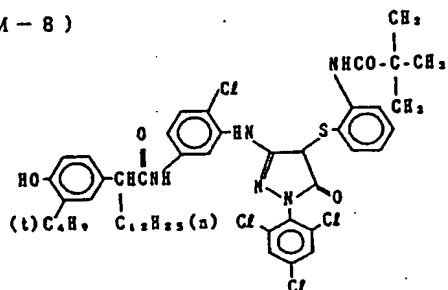
(M-6)



(M-7)



(M-8)

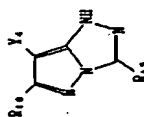


化合物	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	Y <sub>1</sub>
M-9	CH <sub>3</sub> -		
M-10	同上		同上
M-11	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-		


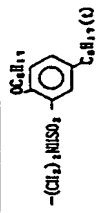
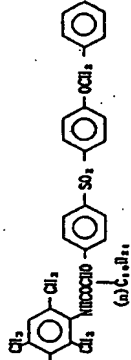
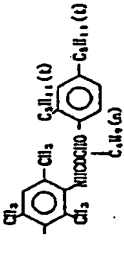
化合物	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	Y <sub>1</sub>
M-12			
M-13	CH <sub>3</sub> -		Cl
M-14	同上		同上
M-15	同上		同上


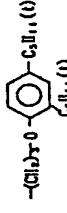
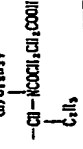
化合物	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	Y <sub>1</sub>
M-16	CH <sub>3</sub> -		Cl
M-17	同上		同上
M-18			
M-19	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-	同上	同上

化合物	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	Y <sub>1</sub>
M-20			
M-21			Cl

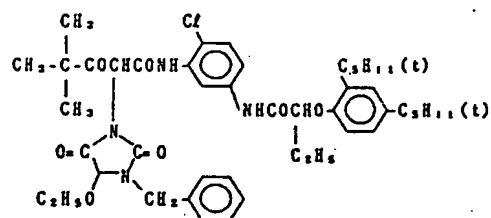


化合物	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	Y <sub>1</sub>
M-22	CH <sub>3</sub> -		Cl
M-23	同上		同上
M-24			同上
M-25			同上

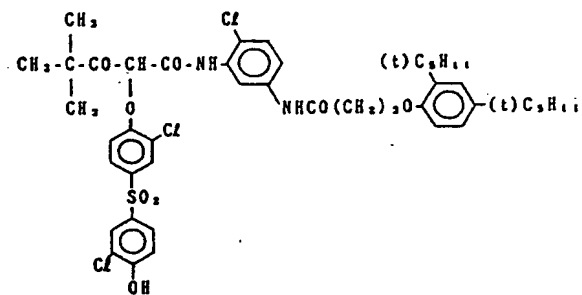
化合物	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	Y <sub>1</sub>
M-26			Cl
M-27	CH <sub>3</sub> -		同上
M-28	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-		同上

化合物	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	Y <sub>1</sub>
M-29			Cl
M-30	CH <sub>3</sub> -		同上

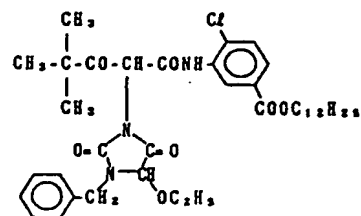
(Y-1)



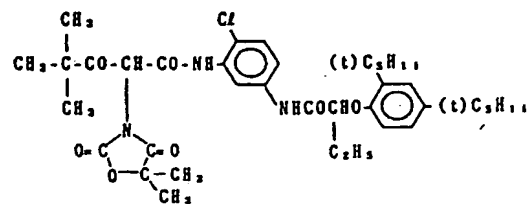
(Y-3)



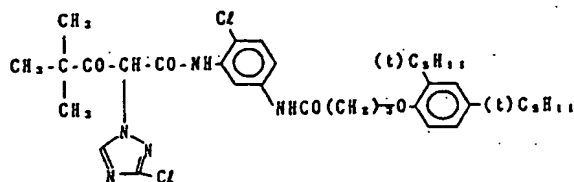
(Y-2)



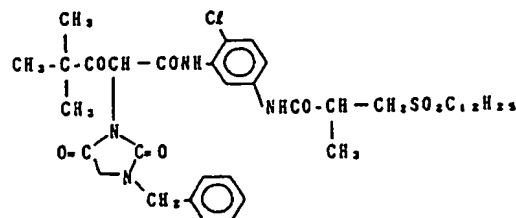
(Y-4)



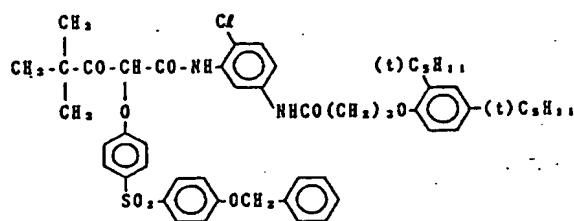
(Y-5)



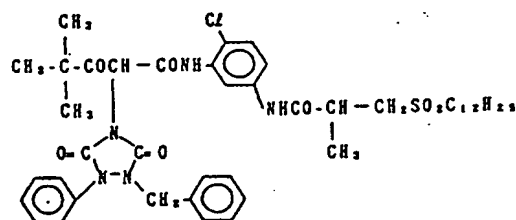
(Y-7)



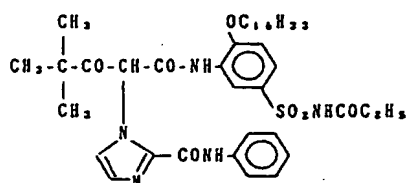
(Y-6)



(Y-8)



(Y-9)



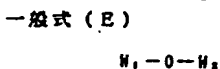
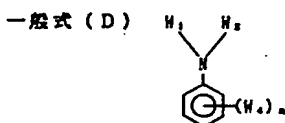
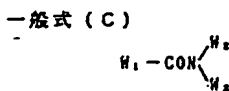
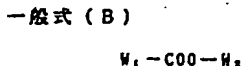
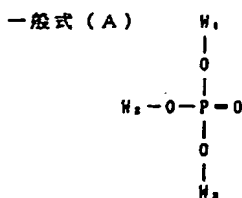
上記一般式 (C-1) ~ (Y) で表されるカブラーは、感光層を構成するハロゲン化銀乳剤層中に、通常ハロゲン化銀 1 モル当たり 0.1 ~ 1.0 モル、好ましくは 0.1 ~ 0.5 モル含有される。

本発明において、前記カブラーを感光層に添加するためには、公知の種々の技術を用いることができる。通常、オイルプロテクト法として公知の水中油滴分散法により添加することができ、溶媒に溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液に乳化分散させる。あるいは界面活性剤を含むカブラー溶液中に水あるいはゼラチン水溶液を加え、転相を伴って水中油滴分散物としてもよい。またアルカリ可溶性のカブラーは、いわゆるフィッシャー分散法によっても分散できる。カブラー分散物から、蒸留、スードル水洗あるいは限外濾過などの方法により、低沸点有機溶媒を除去した後、写真乳剤と混合してもよい。

このようなカブラーの分散媒としては誘電率 (25℃) 2 ~ 20、屈折率 (25℃) 1.5 ~ 1.7 の高沸点有機溶媒および/または水不溶性高分子化合

物を使用するのが好ましい。

高沸点有機溶媒として、好ましくは次の一般式 (A) ~ (E) で表される高沸点有機溶媒が用いられる。



に含浸させて、または水不溶性且つ有機溶媒可溶性のポリマーに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させる事ができる。

好ましくは国際公開 W O 88/00723 号明細書の第 12 頁 ~ 30 頁に記載の単独重合体または共重合体が用いられ、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定化等の上で好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、<sup>ハイドロ</sup>ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明の感光材料には、種々の褪色防止剤を用いることができる。即ち、シアソ、マゼンタ及び／又はイエロー画像用の有機褪色防止剤としてはハイドロキノン類、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシシクマラン類、スピロクロマン類、p-アルコキシフェノール類、ビスフェノール類を中心としたヒンダードフェノール類、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類、ヒンダードアミン類およびこれら各

(式中、 $\text{H}_1$ 、 $\text{H}_2$  及び  $\text{H}_2$  はそれぞれ置換もしくは無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はヘテロ環基を要わし、 $\text{H}_1$  は  $\text{H}$ 、 $\text{OH}$ 、または  $\text{S}-\text{H}_1$  を要わし、 $n$  は、1 ないし 5 の整数であり、 $n$  が 2 以上の時は  $\text{H}_2$  は互いに同じでも異なってもよく、一般式 (E) において、 $\text{H}_1$  と  $\text{H}_2$  が縮合環を形成してもよい)。

本発明に用いうる高沸点有機溶媒は、一般式 (A) ないし (E) 以外でも融点が 100℃ 以下、沸点が 140℃ 以上の水と非混和性の化合物で、カプラーの良溶媒であれば使用できる。高沸点有機溶媒の融点は好ましくは 80℃ 以下である。高沸点有機溶媒の沸点は、好ましくは 160℃ 以上であり、より好ましくは 170℃ 以上である。

これらの高沸点有機溶媒の詳細については、特開昭 62-215272 号公開明細書の第 137 頁右下欄 ~ 144 頁右上欄に記載されている。

また、これらのカプラーは前記の高沸点有機溶媒の存在下でまたは不存在下でローダブルラテックスポリマー (例えば米国特許第 4,203,716 号)

化合物のフェノール性水酸基をシリル化、アルキル化したエーテルもしくはエステル誘導体が代表例として挙げられる。また、(ビスサリチルアルドキシマト) ニッケル錯体および (ビス-N, N-ジアルキルジチオカルバマト) ニッケル錯体に代表される金属錯体なども使用できる。

有機褪色防止剤の具体例は以下の特許の明細書に記載されている。

ハイドロキノン類は米国特許第 2,360,290 号、同第 2,418,613 号、同第 2,700,453 号、同第 2,701,197 号、同第 2,728,659 号、同第 2,732,300 号、同第 2,735,765 号、同第 3,982,944 号、同第 4,430,425 号、英国特許第 1,363,921 号、米国特許第 2,710,801 号、同第 2,816,028 号などに、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシシクマラン類、スピロクロマン類は米国特許第 3,432,300 号、同第 3,573,050 号、同第 3,574,627 号、同第 3,698,909 号、同第 3,764,337 号、特開昭 52-152225 号などに、スピロインダン類は米国特許第 4,360,589 号に、p-アルコキシフェノール類は米国特許

第2,735,765号、英国特許第2,066,975号、特開昭59-10539号、特公昭57-19765号などに、ヒンダードフェノール類は米国特許第3,700,455号、特開昭52-72224号、米国特許4,228,235号、特公昭52-6623号などに、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類はそれぞれ米国特許第3,457,079号、同第4,332,886号、特公昭56-21144号などに、ヒンダードアミン類は米国特許第3,336,135号、同第4,268,593号、英国特許第1,326,889号、同第1,354,313号、同第1,410,846号、特公昭51-1420号、特開昭58-114036号、同第59-53846号、同第59-78344号などに、金属錯体は米国特許第4,050,938号、同第4,241,155号、英国特許第2,027,731(A)号などにそれぞれ記載されている。これらの化合物は、それぞれ対応するカラーカプラーに対し通常5ないし100重量%をカプラーと共乳化して感光層に添加することにより、目的を達成することができる。シアソ色素像の熱および特に光による劣化を防止するためには、シアソ発色層およびそれに隣接する両

また前述のカプラーと共に、特に下記のような化合物を使用することが好ましい。特にピラゾロアゾールカプラーとの併用が好ましい。

即ち、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物(F)および/または発色現像処理後に残存する芳香族アミン系発色現像主薬の酸化体と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物(G)を同時または単独に用いることが、例えば処理後の保存における膜中残存発色現像主薬ないしその酸化体とカプラーの反応による発色色素生成によるステイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。

化合物(F)として好ましいものは、p-アニシジンとの二次反応速度定数 $k_2$ (80℃のトリオクテルホスフェート中)が $1.0\text{ l/mol}\cdot\text{sec} \sim 1 \times 10^{-5}\text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ の範囲で反応する化合物である。なお、二次反応速度定数は特開昭63-158545号に記載の方法で測定することができる。

側の層に紫外線吸収剤を導入することがより効果的である。

紫外線吸収剤としては、アリアル基で置換されたベンゾトリアゾール化合物(例えば米国特許第3,533,794号に記載のもの)、4-チアゾリドン化合物(例えば米国特許第3,314,794号、同第3,352,681号に記載のもの)、ベンゾフェノン化合物(例えば特開昭46-2784号に記載のもの)、ケイヒ酸エステル化合物(例えば米国特許第3,705,805号、同第3,707,395号に記載のもの)、ブタジエン化合物(米国特許第4,045,229号に記載のもの)、あるいはベンゾオキシドール化合物(例えば米国特許第3,406,070号同3,677,672号や同4,271,307号に記載のもの)を用いることができる。紫外線吸収性のカプラー(例えば $\alpha$ -ナフトール系のシアソ色素形成カプラー)や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

なかでも前記のアリアル基で置換されたベンゾトリアゾール化合物が好ましい。

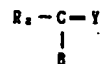
$k_2$ がこの範囲より大きい場合、化合物自体が不安定となり、ゼラチンや水と反応して分解してしまうことがある。一方、 $k_2$ がこの範囲より小さければ残存する芳香族アミン系現像主薬と反応が遅く、結果として残存する芳香族アミン系現像主薬の副作用を防止することができないことがある。

このような化合物(F)のより好ましいものは下記一般式(F I)または(F II)で表すことができる。

一般式(F I)



一般式(F II)



式中、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。 $n$ は1または0を表す。 $A$ は芳香族アミン系現像薬と反応し、化学結合を形成する基を置き、 $X$ は芳香族アミン系現像薬と反応して離脱する基を置き、 $B$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、ま



たはスルホニル基を表し、Yは芳香族アミン系現像主剤が一般式(FⅡ)の化合物に対して付加するのを促進する基を表す。ここでR<sub>1</sub>とX、YとR<sub>2</sub>またはBとが互いに結合して環状構造となってもよい。

残存芳香族アミン系現像主剤と化学結合する方式のうち、代表的なものは置換反応と付加反応である。

一般式(FⅠ)、(FⅡ)で表される化合物の具体例については、特開昭63-158545号、同第62-283338号、欧州特許公開298321号、同277589号などの明細書に記載されているものが好ましい。

一方、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主剤の酸化体と化学結合して、化学的に不活性でかつ無色の化合物を生成する化合物(G)のより好ましいものは下記一般式(GⅠ)で表わすことができる。

一般式(GⅠ)

R—Z

式中、Rは脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環

スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染料、ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。

本発明の感光材料の乳剤層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイド単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・ヴァイス著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン(アカデミック・プレス、1964年発行)に記載がある。

本発明に用いる支持体としては通常、写真感光材料に用いられているセルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルムや反射型支持体を使用できる。本発明の目的にとっては、反射支持体の使用がより好まし

基を表わす。Zは求核性の基または感光材料中で分解して求核性の基を放出する基を表わす。一般式(GⅠ)で表わされる化合物はZがPearsonの求核性<sup>o</sup>CH<sub>3</sub>I値(R. G. Pearson, et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 319 (1968))が5以上の基か、もしくはそれから誘導される基が好ましい。

一般式(GⅠ)で表わされる化合物の具体例については欧州公開特許第255722号、特開昭62-143048号、同62-229145号、特願昭63-136724号、同62-214681号、欧州特許公開298321号、同277589号などに記載されているものが好ましい。

また前記の化合物(G)と化合物(F)との組合せの詳細については欧州特許公開277589号に記載されている。

本発明に用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーションやハレーションの防止その他種々の目的で水溶性染料や写真処理によって水溶性となる染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、

い。

本発明に使用する「反射支持体」とは、反射性を高めてハロゲン化銀乳剤層に形成された色素画像を鮮明にするものをいい、このような反射支持体には、支持体上に酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等の光反射物質を分散含有する疎水性樹脂を被覆したものや光反射性物質を分散含有する疎水性樹脂を支持体として用いたものが含まれる。例えば、バライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン系合成紙、反射層を併設した、或は反射性物質を併用する透明支持体、例えばガラス板、ポリエチレンテレフタレート、三酢酸セルロースあるいは硝酸セルロースなどのポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、塩化ビニル樹脂等がある。

その他の反射型支持体として、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体を用いることができる。金属表面は可視波長域における分光反射率が0.5以上のものがよく、また金属

表面を粗面化または金属粉体を用いて拡散反射性にするのがよい。該金属としてはアルミニウム、錫、銀、マグネシウムまたはその合金などを用い、表面は圧延、蒸着、或いはメッキなどで得た金属板、金属箔、または金属薄層の表面であってよい。なかでも、他の基質に金属を蒸着して得るのがよい。金属表面の上には、耐水性樹脂とくに熱可塑性樹脂層を設けるのが好ましい。本発明の支持体の金属表面をもつ側の反対側には帯電防止層を設けるのがよい。このような支持体の詳細については、例えば、特開昭61-210346号、同63-24247号、同63-24251号や同63-24255号などに記載されている。

これらの支持体は使用目的によって適宜選択できる。

光反射性物質としては、界面活性剤の存在下に白色顔料を十分に混練するのがよく、また顔料粒子の表面を2〜4価のアルコールで処理したものをを用いるのが好ましい。

白色顔料微粒子の規定された単位面積当りの占

有面積比率(%)は、最も代表的には観察された面積を、相接する $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ の単位面積に区分し、その単位面積に投影される微粒子の占有面積比率(%)( $R_i$ )を測定して求めることが出来る。占有面積比率(%)の変動係数は、 $R_i$ の平均値( $\bar{R}$ )に対する $R_i$ の標準偏差 $s$ の比 $s/\bar{R}$ によって求めることが出来る。対象とする単位面積の個数( $n$ )は6以上が好ましい。従って変動係数 $s/\bar{R}$ は

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n-1}} / \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n}$$

によって求めることが出来る。

本発明において、顔料の微粒子の占有面積比率(%)の変動係数は0.15以下とくに0.12以下が好ましい。0.08以下の場合は、実質上粒子の分散性は「均一である」ということができる。

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、 $p$ -フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは $p$ -トルエンスルホン酸塩が挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩もしくはリン酸塩のような $\text{pH}$ 緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また

必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N, N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N'-1-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジア

ミソージ（ $\alpha$ -ヒドロキシフェニル酢酸）及びそれらの塩を代表例として挙げるができる。

また反転処理を実施する場合は通常黑白現像及び反転処理を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。

これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9～12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3ℓ以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ℓ以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義す

る開口率で表わすことができる。即ち、

開口率＝処理液と空気との接触面積（ $\text{cm}^2$ ）

／処理液の容量（ $\text{cm}^3$ ）

上記開口率は、0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001～0.05である。

このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き蓋等の遮蔽物を設けるほかに、特願昭62-241342号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法等を用いることができる。

開口率を低減させることは、発色現像及び黑白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化等のすべての工程において適用することが好ましい。

また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

発色現像処理の時間は、通常2～5分の間で設

定されるが、高温、高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

本発明の実施にあたっては、実質的にベンジルアルコールを含有しない現像液を使用することが好ましい。ここで実質的に含有しないとは、好ましくは2ℓ以下、更に好ましくは0.5ℓ以下以下のベンジルアルコール濃度であり、最も好ましくは、ベンジルアルコールを全く含有しないことである。

本発明に用いられる現像液は、亜硫酸イオンを実質的に含有しないことがより好ましい。亜硫酸イオンは、現像主薬の保恒剤としての機能と同時に、ハロゲン化銀溶解作用及び現像主薬酸化体と反応し、色素形成効率を低下させる作用を有する。このような作用が、連続処理に伴う写真特性の変動の増大の原因の1つと推定される。ここで実質的に含有しないとは、好ましくは $3.0 \times 10^{-3}$ モル／ℓ以下の亜硫酸イオン濃度であり、最も好ましくは亜硫酸イオンを全く含有しないことである。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じて任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄（Ⅲ）などの多価金属の化合物等が用いられる。代表的漂白剤としては鉄（Ⅲ）の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩などを用いることができる。これらのうちエチレ

ソジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0～8.0であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号、リサーチ・ディスクロージャーNo.17,129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第2,748,430号に記載のポリ

オキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号に記載のポリアミン化合物類；臭化物イオン等が使用できる。ながでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大い観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感光材料中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩、p-トルエンスルフィン酸の如きスルフィン酸類あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、

脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばバブラー等使用素材による)、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数(段数)、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、p. 248～253(1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素

化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防黴の化学」(1986年)三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」(1982年)工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」(1986年)に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9であり、好ましくは5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。

この安定液にも各種キレート剤や防微剤を加えることもできる。

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャー14,850号及び同15,159号記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-

144547号、および同58-115438号等に記載されている。

本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の節銀のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト補力もしくは過酸化水素補力を用いた処理を行ってもよい。

#### 実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す層構成の多層カラー<sup>101</sup>印画紙を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

##### 第一層塗布液調製

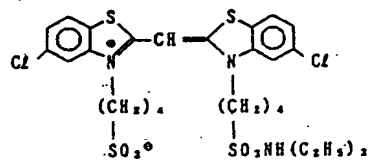
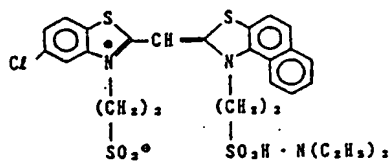
イエローカブラー (ExY) 19.1 gおよび色像安定剤 (Cpd-1) 4.4 g及び色像安定剤 (Cpd-7) 0.7 gに酢酸エチル27.2ccおよび溶媒 (Solv-1) 8.2 gを加え溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 8.0ccを含む10%ゼラチン水溶液 185ccに乳化分散させた。一方塩臭化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ0.88 $\mu$ mのものと0.70 $\mu$ mのものと3:7混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数は0.08と0.10、各乳剤とも臭化銀 0.2モル%を粒子表面に局在含有) に下記に示す青感性増感色素を銀 1モル当たり大サイズ乳剤に対しては、それぞれ  $2.0 \times 10^{-4}$ モル加え、また小サイズ乳剤に対しては、それぞれ  $2.5 \times 10^{-4}$ モル加えた後に磁気増感を施したものを調製した。前記の乳化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以

下に示す組成となるように第一塗布液を調製した。

第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。

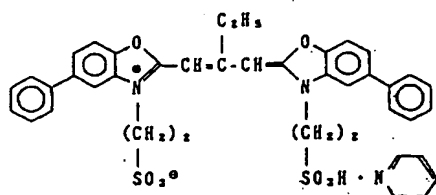
各層の分光増感色素として下記のものを用いた。

##### 青感性乳剤層



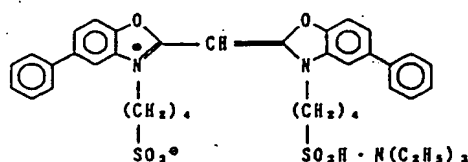
(ハロゲン化銀 1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々  $2.0 \times 10^{-4}$ モル、また小サイズ乳剤に対しては各々  $2.5 \times 10^{-4}$ モル)

## 緑感性乳剤層



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては  $4.0 \times 10^{-4}$  モル、小サイズ乳剤に対しては  $5.6 \times 10^{-4}$  モル)

および

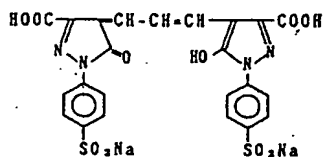


(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては  $7.0 \times 10^{-5}$  モル、また小サイズ乳剤に対しては  $1.0 \times 10^{-5}$  モル)

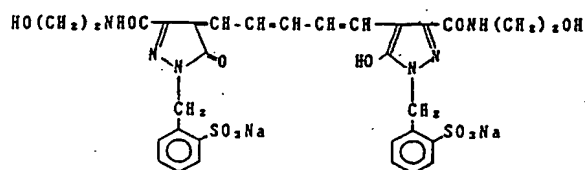
ン化銀 1 モル当たり  $8.5 \times 10^{-5}$  モル、 $7.7 \times 10^{-4}$  モル、 $2.5 \times 10^{-4}$  モル添加した。

また、青感性乳剤層と緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀 1 モル当たり、 $1 \times 10^{-4}$  モルと  $2 \times 10^{-4}$  モル添加した。

イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料を添加した。



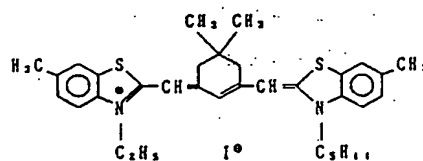
および



(層構成)

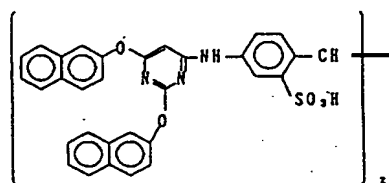
以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/ml)

## 赤感性乳剤層



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては  $0.9 \times 10^{-4}$  モル、また小サイズ乳剤に対しては  $1.1 \times 10^{-4}$  モル)

赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀 1 モル当たり  $2.6 \times 10^{-3}$  モル添加した。



また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲ

を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。支持体

ポリエチレンラミネート紙

(第一層側のポリエチレンに白色顔料 (TiO<sub>2</sub>)

と青味染料 (群青) を含む)

## 第一層 (青感層)

前記塩臭化銀乳剤	0.30
ゼラチン	2.21
イエローカブラー (E&Y)	1.23
色像安定剤 (Cpd-1)	0.19
溶媒 (Solv-1)	0.35
色像安定剤 (Cpd-7)	0.06

## 第二層 (混色防止層)

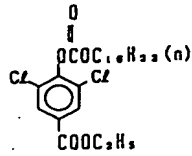
ゼラチン	0.40
混色防止剤 (Cpd-5)	0.04
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.10
溶媒 (Solv-1)	0.05
溶媒 (Solv-3)	0.05
溶媒 (Solv-4)	0.05

## 第三層 (緑感層)

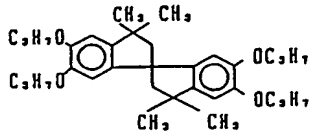
塩臭化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ  $0.55 \mu\text{m}$  のものと、 $0.39 \mu\text{m}$  のものと) の 1 : 3 混合物



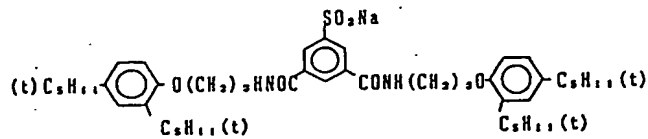
(Cpd-2) 色像安定剤



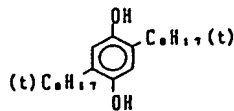
(Cpd-3) 色像安定剤



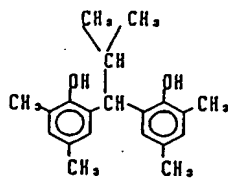
(Cpd-4) 色像安定剤



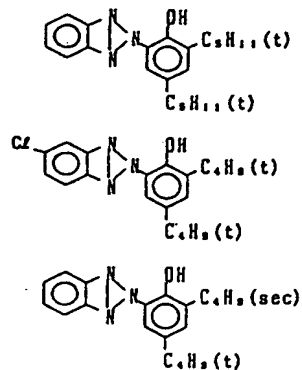
(Cpd-5) 混色防止剤



(Cpd-9) 色像安定剤

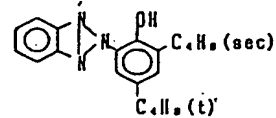
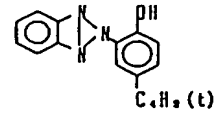
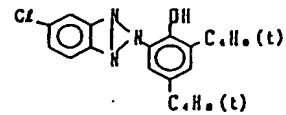


(UV-1) 紫外線吸収剤



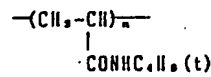
の 4 : 2 : 4 混合物 (重量比)

(Cpd-6) 色像安定剤



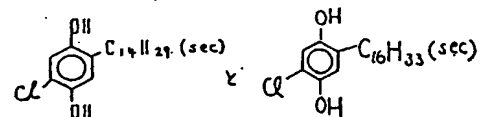
の 2 : 4 : 4 混合物 (重量比)

(Cpd-7) 色像安定剤



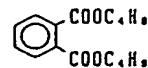
平均分子量 60,000

(Cpd-8) 色像安定剤

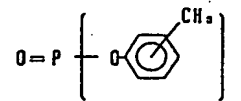
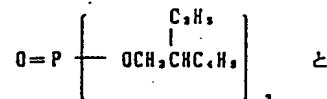


との 1 : 1 混合物 (重量比)

(Solv-1) 溶媒

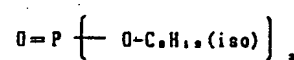


(Solv-2) 溶媒

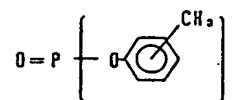


の 2 : 1 混合物 (容量比)

(Solv-3) 溶媒

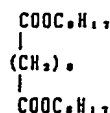


(Solv-4) 溶媒

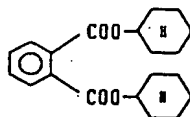




## (Solv-5) 溶媒



## (Solv-6) 溶媒



露光の終了した試料は、ペーパー

処理機を用いて、次の処理工程でカラー現像のタンク容量の2倍補充するまで、連続処理（ランニングテスト）を実施した。

処理工程	温度	時間	補充液*	タンク容量
カラー現像	35℃	45秒	161ml	17 l
漂白定着	30~35℃	45秒	215ml	17 l
リンス①	30~35℃	20秒	—	10 l
リンス②	30~35℃	20秒	—	10 l
リンス③	30~35℃	20秒	350ml	10 l
乾燥	70~80℃	60秒		

\* 補充量は感光材料 1 m<sup>2</sup>あたり

(リンス③→①への3タンク向流方式とした。)

各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	800 ml	800 ml
エチレンジアミン-N, N,		
N, N-テトラメチレン		
ホスホン酸	1.5 g	2.0 g

臭化カリウム	0.015 g	—
トリエタノールアミン	8.0 g	12.0 g
塩化ナトリウム	1.4 g	—
炭酸カリウム	25 g	25 g
N-エチル-N-(β-メ タンスルホンアミドエチ ル)-3-メチル-4- アミノアニリン硫酸塩	5.0 g	7.0 g
N, N-ビス(カルボキシ メチル)ヒドラジン	5.5 g	7.0 g
蛍光増白剤 (WHITBY 4B, 住友化学製)	1.0 g	2.0 g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH (25℃)	10.05	10.45

漂白定着液 (タンク液と補充液は同じ)

水	400 ml
チオ硫酸アンモニウム (70%)	100 ml
亜硫酸ナトリウム	17 g
エチレンジアミン四酢酸鉄 (Ⅲ)	
アンモニウム	55 g

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	5 g
臭化アンモニウム	40 g
水を加えて	1000 ml
pH (25℃)	6.0

リンス液 (タンク液と補充液は同じ)

イオン交換水 (カルシウム、マグネシウムは各々 3 ppm 以下)

第2層（混色防止層）を第1に従い、多層カラー印画紙101と同様の多層カラー印画紙102～114を作成した。

次に上記印画紙に感光計（富士写真フィルム株式会社製、FWH型、光源の色温度3200K）を使用し、センシトメトリー用3色分解フィルターの陰調露光を与えた。この時の露光は0.1秒の露光時間で250CMSの露光量になるように行なった。

次に上記処理済み試料の青色光露光部、即ちイエロー発色部のイエロー濃度が2.0の点におけるマゼンタ濃度を測定し、混色の程度を評価した。この時、イエロー色素の副吸収等によるマゼンタ濃度（この場合、0.33）を上記測定マゼンタ濃度より差し引き、混色の程度の尺度（ $\Delta D^*$ ）とした。従って、混色のない場合には、 $\Delta D^* = 0.00$ となる。その結果を第1表に示す。

第1表の結果より、比較用試料101～104、即ち、混色防止剤のみ、あるいは含スルフィン酸

重合体のみ添加の場合は、それらを単独で増量しても黄色発色部にマゼンタが混色し、色濁りの低減効果は少ないが、特に本発明の試料105～114は、実質上混色なく、鮮やかな黄色に発色しており、しかも450nm付近に有害な副吸収がないために色再現性に優れていることがわかる。

第 1 表

試 料	混 色 防 止 剤		含スルフィン酸重合体		一般式(Ⅱ)または一般式(Ⅲ)の化合物		混 色 の 程 度 ( $\Delta D^*$ )	備 考
	化合物例	塗 布 量 (g/ml)	化合物名	塗 布 量 (g/ml)	化合物名	塗 布 量 (g/ml)		
101	HQ-1	0.04	-	-	-	-	0.26	比 較
102	HQ-1	0.10	-	-	-	-	0.14	比 較
103	-	-	I-1	0.04	-	-	0.21	比 較
104	-	-	I-1	0.10	-	-	0.11	比 較
105	HQ-1	0.04	I-1	0.04	-	-	0.04	本 発 明
106	HQ-1	0.04	I-2	0.04	-	-	0.05	本 発 明
107	HQ-1	0.04	I-4	0.04	-	-	0.04	本 発 明
108	HQ-14	0.04	I-5	0.04	-	-	0.02	本 発 明
109	HQ-1	0.04	I-1	0.04	Ⅱ-9	0.02	0.00	本 発 明
110	HQ-1	0.04	I-2	0.04	Ⅱ-26	0.02	0.01	本 発 明
111	HQ-1	0.04	I-1	0.04	Ⅱ-35	0.02	0.00	本 発 明
112	HQ-9	0.04	I-4	0.04	Ⅱ-35	0.04	0.00	本 発 明
113	HQ-15	0.04	I-1	0.02	Ⅲ-9	0.02	0.00	本 発 明
114	RD-7	0.04	I-1	0.02	Ⅲ-14	0.02	0.00	本 発 明

また、前記マゼンタカプラー (E x M) を、当  
モル量の前掲のマゼンタカプラー M-4 に置き換  
えた試料 115 ~ 119 を作成し、同様の評価を  
行ったところ、混色防止の効果が確認された。

得られた結果を第 2 表に示す。

第 2 表

考 案	較 比	較 比	明 発 本	明 発 本	明 発 本
混色の程度 ( $\Delta D^*$ )	0.07	0.05	0.04	0.01	0.00
は またまたの化合物 一般式 (I) 一般式 (II) の化合物 一般式 (I) 一般式 (II) の化合物 一般式 (I) 一般式 (II) の化合物	-	-	-	0.02	0.02
含スルフィニ 重合体	-	0.04	0.04	0.04	0.04
混色防止剤	0.04	-	0.04	0.04	0.04
試 料	115	116	117	118	119

#### (発明の効果)

本発明によって、黄色発色部に実質的にマゼン  
タ混色がなくなったことにより、鮮やかな黄色に  
発色したカラー写真が得られる。

特にこの効果はマゼンタカプラーとしてピラゾ  
ロアゾール系カプラーを使用した場合、および/  
またはカラー現像液として実質的にベンジルアル  
コールと亜硫酸イオンを含まない処理液で処理し  
た場合に特に顕著である。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

#### 手続補正書

平成 2 年 9 月 19 日



特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成 1 年特願第 289308 号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料  
およびカラー画像形成法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼 210 番地  
名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社  
代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布 2 丁目 26 番 30 号  
富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537

方式  
審査



4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」  
の欄、「発明の詳細な説明」  
の欄

5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙  
の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下  
記の通り補正する。

1) 第8頁6行目の

「含まない」の後に

「塩臭化銀または」

を挿入する。

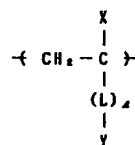
以上

別紙

特許請求の範囲

(1) 支持体に芳香族第一級アミン現像主薬の酸  
化体とのカップリング反応により色素を形成する  
カプラーの少なくとも一種と、90モル以上%が  
塩化銀よりなる実質的に沃化銀を含まない塩臭化  
銀または塩化銀よりなる実質的に沃化銀を含ま  
ない塩化銀よりなる少なくとも一層のハロゲン化銀  
乳剤層及び少なくとも一層の、該現像主薬の酸化  
体とレドックス反応する油溶性の混色防止剤の少  
なくとも一種及び下記一般式(1)で表される繰  
返し単位を含む単独または共重合体の少なくとも  
一種を含有する非感光性層が設けられたハロゲン  
化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)

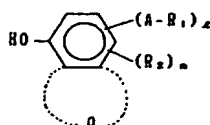


(式中、Xは水素原子、低級アルキル基またはア

ルキル基を表し、Lは二価の連結基を表す。Y  
はスルフィン酸基、または塩を形成しているスル  
フィン酸基を表す。mは0または1を表す。

(2) 前記非感光性層中に、更に下記一般式(II)  
及び一般式(III)で表される実質上非拡散性の油  
溶性化合物の少なくとも一種を含有することを特  
徴とする請求項(1)記載のカラー写真感光材料。

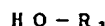
一般式(II)



(式中、Aは、2価の電子吸引基を表わし、R<sub>1</sub>  
は、脂肪族基、アリアル基、アルコキシ基、アリ  
ールオキシ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、  
ヘテロ環アミノ基またはヘテロ環基を表わす。m  
は、1または2である。R<sub>2</sub>は脂肪族基、アルコ  
キシ基、ヒドロキシル基またはハロゲンを表わし、  
nは0から4の整数である。上記フェノール環に  
はQで形成されるベンゼン環もしくはヘテロ環基

が縮合していてもよい。)

一般式(III)



(式中、R<sub>3</sub>は、脂肪族基を表わし、総炭素数  
は12以上である。)

(3) 前記カプラーがピラゾロアゾール系カプ  
ラーである、請求項(1)及び(2)記載のハロゲン化銀カ  
ラー写真感光材料。

(4) 支持体上に芳香族第一級アミン現像主薬の  
酸化体とのカップリング反応により色素を形成す  
るカプラーの少なくとも一種と、90モル以上%  
が塩化銀よりなる実質的に沃化銀を含まない塩化  
銀よりなる少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層  
及び少なくとも一層の、該現像主薬の酸化体とレ  
ドックス反応する油溶性の混色防止剤の少なくと  
も一種及び前記一般式(1)で表される繰返し単  
位を含む単独または共重合体の少なくとも一種を  
含有する非感光性層が設けられたハロゲン化銀カ  
ラー写真感光材料を像露光後、ベンジルアルコ  
ール及び亜硫酸イオンを実質的に含まない発色現像

液で処理することを特徴とするカラー画像形成法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**